

NOUVELLE SÉRIE

I. — *SCIENCES, MÉDECINE*

Monographie de la Faune lacustre de l'Eocène moyen, par Frédéric Roman, docteur ès sciences, préparateur de géologie à l'Université de Lyon, avec 3 figures et 3 planches hors texte (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J. B Baillière et fils) *(Fascicule Premier)*. . . . . 5 fr.

De la constitution des alcaloïdes végétaux, par X. Gausse, docteur ès sciences, chef des Travaux de Chimie organique à la Faculté de Médecine de l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Gauthier-Villars, *(Fasc. 2)* . . . . 3 fr.

Etudes sur le Polymorphisme des Champignons, influence du milieu, par Jean Beauverie, docteur ès sciences, préparateur de botanique à la Faculté des Sciences de Lyon, avec 75 gravures dans le texte (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 3)*. 7 fr. 50.

Paléontologie humaine. — **L'Homme quaternaire dans le Bassin du Rhône.** — *Etude géologique et anthropologique*, par Ernest Chantre, docteur ès sciences, sous-directeur du Muséum, avec 74 figures dans le texte (Lyon A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 4)* . . . . 6 fr.

Etude sur les occultations d'amas d'étoiles par la lune, avec un catalogue normal des pléiades, par Joanny Lagrula, docteur ès sciences, préparateur d'astronomie à la Faculté des Sciences de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Gauthier-Villars) *(Fasc. 5)*. 5 fr.

Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur application à des synthèses d'acides, d'alcools et d'hydrocarbures, par Victor Grignard, docteur ès sciences (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Gauthier-Villars) *(Fasc. 6)* . . . . 3 fr. 50.

Etude géologique et paléontologique du Carbonifère inférieur du Mâconnais, par A. Vaffier, docteur en médecine et docteur ès sciences, avec 11 figures et 12 planches hors texte (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 7)* . . . . 8 fr.

Contributions à l'Embryologie des Nématodes, par A. Conte, docteur ès sciences, préparateur de Zoologie à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 8)* . . . . 5 fr.

Contributions à l'étude des larves et des métamorphoses des diptères, par C. Vaney, docteur ès sciences, agrégé des sciences naturelles, chef des travaux de Zoologie à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 9)* . . . . . . 6 fr.

Contribution à l'étude de la classe des Nymphéinées, par J.-B.-J. Chifflot, docteur ès sciences naturelles, licencié ès sciences physiques, chef des Travaux de Botanique à la Faculté des sciences, sous-directeur du Jardin botanique de la Ville, avec 214 figures intercalées dans le texte (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils) *(Fasc. 10)* . . . . , . 7 fr. 50

Monographie géologique et paléontologique des Corbières orientales, par Louis Doncieux, docteur ès sciences, Collaborateur auxiliaire au service de la carte géologique de France, avec 69 figures dans le texte, 7 planches hors texte et une carte géologique (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, J.-B. Baillière et fils *(Fasc. 11)* . . . . 8 fr.

Sur la décomposition d'une substitution linéaire, réelle et orthogonale en un produit d'inversion, par Léon Autonne, ingénieur des Ponts et Chaussées, maître de conférences de mathématiques à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Gauthier-Villars) *(Fasc. 12)* . . . . 6 fr.

II. — *DROIT, LETTRES*

La Question des Dix Villes impériales d'Alsace, depuis la paix de Westphalie jusqu'aux arrêts de « Réunions » du Conseil souverain de Brisach (1648-1680), par Georges Bardot, docteur ès lettres, professeur au Lycée et chargé de conférences à l'Université de Grenoble (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Alphonse Picard et fils). *(Fascicule Premier)* . . . . 7 fr. 50

La Représentation des Intérêts dans les Corps élus, par Charles François, docteur en droit (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Arthur Rousseau). *(Fasc. 2)* . . . . 8 fr.

Recherches sur l'Origine de l'Idée de Dieu, d'après le Rig-Véda, par A. Guérinot, docteur ès lettres (Lyon, A. Rey, éditeur.— Paris, Ernest Leroux). *(Fasc. 3)* . . . . . . 7 fr. 50

Onomasticon Taciteum, par Ph. Fabia, professeur de Philologie classique à la Faculté des Lettres de l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Fontemoing.) *(Fasc. 4)* . . . . 15 fr.

Ezéchiel Spanheim. — **Relation de la Cour de France en 1690**, *nouvelle édition*, établie sur les manuscrits originaux de Berlin, accompagnée d'un commentaire critique, de fac-similés, et suivie de la *Relation de la Cour d'Angleterre en 1704*, par le même auteur, publié avec un index analytique par Emile Bourgeois, maître de conférences à l'Ecole Normale supérieure, professeur à l'Ecole libre des sciences politiques (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Picard et fils) *(Fasc. 5)* . . . . 10 fr.

L'« Agamemnon » d'Eschyle, texte, traduction et commentaires, par Paul Regnaud, professeur à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Fontemoing). *(Fasc. 6)* 6 fr.

Histoire de l'Enseignement secondaire dans le Rhône de 1789 à 1900, par Chabot, professeur de science de l'éducation à l'Université de Lyon, et S. Charléty, maître de Conférences à la Faculté des Lettres de l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Picard et fils) *(Fasc. 7)*. . . . . . 6 fr.

Notes critiques sur quelques Traductions allemandes de poèmes français au moyen âge, par J. Firmery, professeur de Littérature étrangère à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Fontemoing). *(Fasc. 8)*. . . . . 5 fr.

Bibliographie critique de l'Histoire de Lyon, depuis les origines jusqu'à 1789, par Sébastien Charléty, professeur-adjoint à la Faculté des lettres de l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, Alphonse Picard et fils) *(Fasc. 9)*. . . . . 7 fr. 50

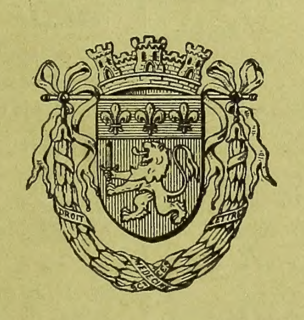
Au musée de l'Acropole d'Athènes. — *Études sur la sculpture en Attique avant la ruine de l'Acropole lors de l'invasion de Xerxès*, par Henri Lechat, ancien Membre de l'Ecole d'Athènes, chargé de cours à l'Université de Lyon (Lyon, A. Rey, éditeur. — Paris, A. Fontemoing) *(Fasc. 10)* . . . . . 8 fr.

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 33185

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
NOUVELLE SÉRIE
I. *Sciences, Médecine.* — Fascicule 13.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS

PAR
Louis MEUNIER
Docteur ès sciences,
Chef des Travaux de chimie à la Faculté des sciences
de l'Université de Lyon.



LYON
A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Rue Gentil, 4

PARIS
LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1904

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Imprimeurs-Éditeurs : A. REY & Cie, 4, rue Gentil, Lyon

Dépôt à Paris chez les Libraires spéciaux.

Première Série : 40 fascicules.

La doctrine de Malherbe d'après son commentaire sur Desportes, par Ferdinand Brunot, maître de conférences à la Faculté des Lettres de l'Université de Paris, avec 5 pl. hors texte. *(Fasc. 1er)*. 10 fr.

Recherches anatomiques et expérimentales sur la métamorphose des Amphibiens anoures, par E. Bataillon, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Dijon. avec 6 pl. hors texte. *(Fasc. 2)*. . . . . 4 fr.

Anatomie et Physiologie comparées de la Pholade dactyle. Structure, locomotion, tact, olfaction, gustation, action dermatoptique, photogénie, avec une théorie générale des sensations, par le Dr Raphaël Dubois, professeur à la Faculté des Sciences, 68 fig. dans le texte et 15 pl. hors texte. *(Fasc. 3)*. . . . . 18 fr.

Sur le pneumogastrique des oiseaux, par E. Couvreur, docteur ès sciences, chef des travaux de physiologie à la Faculté des Sciences, avec 3 pl. hors texte et 40 fig. dans le texte. *(Fasc. 4)*. 4 fr.

Recherches sur la valeur morphologique des appendices superstaminaux de la fleur des Aristoloches, par Mlle A. Mayoux, élève de la Faculté des Sciences, avec 3 pl. hors texte. *(Fasc. 5)*. 4 fr.

Sur la théorie des équations différentielles du premier ordre et du premier degré, par Léon Autonne, ingénieur des Ponts et Chaussées, chargé de cours à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 6)* 9 fr.

Recherches sur l'équation personnelle dans les observations astronomiques de passages, par F. Gonnessiat, aide-Astronome à l'Observatoire, chargé d'un Cours complémentaire à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 7)* . . . . 5 fr.

Lettres intimes de J.-M. Alberoni adressées au comte I. Rocca, ministre des finances du duc de Parme, et publiées d'après le manuscrit du collège de S. Lazaro Alberoni, par Emile Bourgeois, maître de conférences à l'Ecole Normale, avec un portrait et deux fac-similés. *(Fasc. 8)*. . 10 fr.

Le Fondateur de Lyon, Histoire de L. Munatius Plancus, par M. Jullien, professeur à la Faculté des Lettres, avec une planche hors texte. *(Fasc. 9)* . . . . 5 fr.

Etude stratigraphique sur le Jurassique inférieur du Jura méridional, par Attale Riche, docteur ès sciences, chef des travaux de géologie, 2 pl. hors texte. *(Fasc. 10)* . . . . 12 fr.

Etude expérimentale sur les propriétés attribuées à la tuberculine de M. Koch, faite au laboratoire de médecine expérimentale et comparée de la Faculté de Médecine, par M. le professeur Arloing, M. le Dr Rodet, agrégé, et M. le Dr Courmont, agrégé, avec 4 planches en couleurs. *(Fasc. 11)*. . . . . 10 fr.

Histologie comparée des Ebénacées dans ses rapports avec la Morphologie et l'histoire généalogique de ces plantes, par Paul Parmentier, professeur de l'Université, avec 4 planches hors texte. *(Fasc. 12)* . . . . 4 fr.

Recherches sur la production et la localisation du Tanin chez les fruits comestibles fournis par la famille des Pomacées, par Mlle A. Mayoux, élève de la Faculté des Sciences, 2 planches hors texte. *(Fasc. 13)*. . . . . 3 fr.

Essai critique sur l'hypothèse des atomes dans la science contemporaine, par Arthur Hannequin, profes. à la Faculté des Lettres. *(Fasc. 14)* 7 fr. 50

Saint Ambroise et la morale chrétienne au IVe siècle, par Raymond Thamin, ancien maître de conférences à la Faculté des Lettres de Lyon, professeur au Lycée Condorcet. *(Fasc 15)*. 7 fr. 50

Etude sur le Bilharzia hæmatobia et la Bilharziose, par M. Lortet, doyen de la Faculté de médecine, et M. Vialleton, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Montpellier, 8 planches hors texte et 8 figures dans le texte. *(Fasc. 16)* . . . . 10 fr.

Recherches sur quelques dérivés surchlorés du phénol et du benzène, par Etienne Barral, prof. agrégé à la Faculté de médecine. *(Fasc. 17)* 5 fr.

La République des Provinces-Unies, la France et les Pays-Bas espagnols de 1630 à 1650, par A. Waddington, professeur à la Faculté des Lettres.
Tome I (1630-42). 1 vol. *(Fasc. 18)* . . . 6 fr.
Tome II (1642-50) avec deux portraits et une carte. 1 vol. *(Fasc. 31)* . . . . 6 fr.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS

Lyon. — Imp. A. REY imprimeur de l'Université 4, rue Gentil. — 36202.

Exemplaire N° 222

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
NOUVELLE SÉRIE
I. *Sciences, Médecine.* — Fascicule 13.

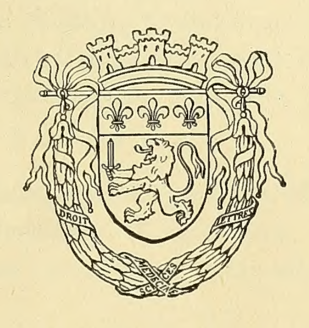
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

COMPOSÉS DIAZOAMIDÉS

PAR

Louis MEUNIER
Docteur ès sciences,
Chef des Travaux de chimie à la Faculté des sciences
de l'Université de Lyon.



LYON
A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Rue Gentil, 4

PARIS
LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1904

Sur le rapport favorable de M. Depéret, doyen de la Faculté des Sciences, et l'avis conforme du Comité des Annales, le Conseil de l'Université, dans sa séance du 5 mai 1904, a autorisé l'impression du présent ouvrage dans la collection des *Annales de l'Université de Lyon.*

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE

DES DIAZOAMIDÉS

GÉNÉRALITÉS PRÉLIMINAIRES

I. DIAZOÏQUES NORMAUX ET ISODIAZOIQUES

Diazoïques normaux. — Griess[1] a montré que l'action d'une molécule d'acide nitreux sur une solution aqueuse froide d'une molécule d'un sel d'amine aromatique à acide minéral, fournit une solution d'un *sel diazoïque*, pour lequel on a admis pendant longtemps la constitution suggérée par Kékulé

$$R - Az = Az - X$$

$R\text{-}AzH^2$ désignant l'amine aromatique et X-H l'acide minéral.

Plus récemment, Strecker, Erlenmeyer, Blomstrand et Bamberger ont proposé d'attribuer aux sels diazoïques la constitution

$$\begin{array}{c} R - Az - X \\ \vert\vert\vert \\ Az \end{array}$$

et de les considérer comme des *sels de diazonium*.

[1] Griess, *Annalen der Chemie*, 1858, t. CVI, p. 123; 1860, t. CXIII, p. 201; 1866, t. CXXXVII, p. 39.

A ces sels de diazonium correspondent un hydrate, dit *normal*, caractérisé, par exemple, par son sel de potassium.

$$R - Az = Az - OK$$

ou

$$\begin{array}{l} R - Az - OK \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; Az \end{array}$$

Les sels de diazonium, ainsi que les hydrates normaux, sont caractérisés par leur instabilité et la facilité avec laquelle ils perdent leur azote diazoïque.

Ils possèdent, en outre, la propriété de se copuler très facilement avec les phénols pour engendrer des corps azoïques de la forme

$$R - Az = Az - R' - OH$$

qui constituent des matières colorantes.

Isodiazoïques. — SCHRAUBE et SCHMIDT[1] ont montré que l'action d'un sel de diazonium sur une solution très concentrée et chaude d'un hydrate alcalin ne donnait pas le sel alcalin de l'hydrate diazoïque normal instable, comme cela a lieu avec les solutions froides; ils obtenaient un sel alcalin *stable*, que l'on a considéré tout d'abord comme le dérivé métallique d'une nitrosamine

$$R - Az\,K - Az\,O$$

Ce dérivé fournissait, en effet, par méthylation, la nitrosamine secondaire

$$\begin{array}{l} R - Az - Az\,O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH^3 \end{array}$$

et, en outre, il présentait peu de tendances à se copuler avec les phénols.

On a désigné ces dérivés, de nature stable, sous le nom d'*isodiazoïques*.

[1] Schraube et Schmidt, *Berichte*, 1894, t. XXVII, p. 520.

Pechmann [1] a montré que la formule des nitrosamines ne permet pas de se rendre compte de toutes les réactions des isodiazoïques.

C'est ainsi que, si au lieu de méthyler le sel de potassium de ces composés, on méthyle le sel d'argent, on obtient non plus une nitrosamine secondaire, mais un éther

$$R - Az^2 - O - CH^3$$

possédant toutes les propriétés d'un diazoïque normal, en particulier l'instabilité et la facilité de copulation avec les phénols.

Il en résulte donc déjà que l'hydrate isodiazoïque, correspondant aux sels de potassium et d'argent, présente le phénomène du tautomérisme et peut réagir, soit comme une nitrosamine, soit comme un véritable diazoïque.

Constitution comparée des diazoïques normaux et des isodiazoïques. — La constitution comparée des diazoïques normaux et des isodiazoïques n'a pas encore été établie d'une manière définitive. On se trouve actuellement en présence de deux théories :

1° L'hypothèse de Bamberger [2] et de Blomstrand [3], qui admet que les hydrates diazoïques et isodiazoïques sont de structure différente.

Pour ces auteurs, l'hydrate diazoïque normal est un dérivé diazonium, ayant la même configuration que les sels de diazonium ; ils admettent, en outre, que les hydrates isodiazoïques possèdent une formule correspondante à celle des oximes :

$R - \underset{\underset{Az}{\parallel\!\mid}}{Az} - Cl$	$R - \underset{\underset{Az}{\parallel\!\mid}}{Az} - OH$	$R - Az = Az - OH$
Chlorure de diazonium	Hydrate diazoïque normal	Hydrate isodiazoïque

[1] Pechmann, *Berichte*, t. XXVII, p. 672.

[2] Bamberger, *Berichte*, 1895, t. XXVIII, p. 444, 826, 1218.

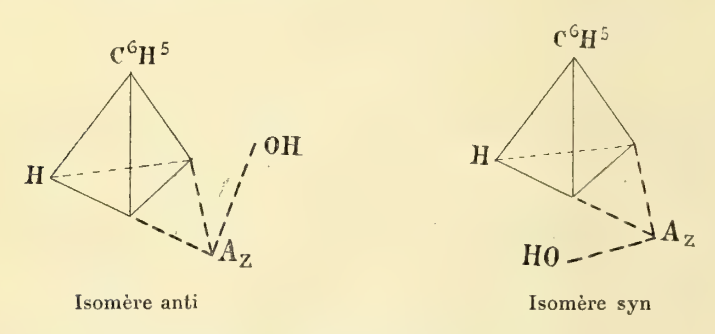
[3] Blomstrand, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1896, t. LIII, p. 169 ; 1897, t. LIV p. 305 ; t. LV, p. 380.

2° L'hypothèse de Hantzsch[1], qui admet que les hydrates diazoïques et isodiazoïques possèdent tous deux la structure oximique et qu'ils présentent entre eux une isomérie identique à celle des oximes ; autrement dit, il suppose que la troisième valence de l'azote, déjà doublement lié, peut s'exercer suivant deux directions directement opposées.

On sait que la benzaldoxime

$$C^6H^5 - CH = Az - OH$$

peut exister sous deux formes isomériques auxquelles MM. Hantzsch et Werner attribuent la configuration suivante, en admettant que les trois directions de combinaison de l'azote ne sont pas dans un même plan



Isomère anti — Isomère syn

D'après ces schéma, l'oxhydrile de l'oxime est plus rapproché de l'atome d'hydrogène dans l'isomère *syn* que dans l'isomère *anti ;* il devra donc s'éliminer plus facilement à l'état d'eau pour donner un nitrile.

En admettant l'hypothèse de Hantzsch, il est logique de considérer les hydrates diazoïques normaux instables comme possédant la configuration *syn*, en raison de la facilité avec laquelle les radicaux R et (OH) se réunissent pour donner un phénol avec élimination de l'azote.

$$\begin{matrix} HO - Az \\ \| \\ R - Az \end{matrix} = R - OH + Az^2$$

[1] Hantzsch, *Berichte,* 1894, t. XXVII, p. 1712 ; 1895, t. XXVIII, p. 676, 1734.

Les hydrates isodiazoïques stables correspondraient alors à l'isomère *anti* :

$$\begin{array}{l} R - Az \\ \quad\; \| \\ \quad\; Az - OH \end{array}$$

Nous n'entrerons pas dans l'examen des nombreuses discussions occasionnées par l'hypothèse de Bamberger, d'une part, et celle de Hantzsch, d'autre part. Ces deux théories présentent toutes deux des points faibles; nous adopterons dans ce travail les formules de Bamberger, en raison de ce fait qu'elles sont parfaitement en concordance avec les propriétés des diazoamidés; d'ailleurs, la constitution *diazonium* des sels diazoïques est à peu près universellement admise, l'opposition des deux théories ayant surtout en vue la constitution des hydrates diazoïques et isodiazoïques.

Nous signalerons cependant les deux objections faites à la conception de Bamberger :

1° On sait que les hydrates diazoïques normaux instables fonctionnent à la fois comme bases et comme acides, puisqu'ils donnent des dérivés salins en se combinant aux acides minéraux, d'une part, aux alcalis, d'autre part :

$$C^6H^5 - Az^2 - Cl \qquad\qquad C^6H^5 - Az^2 - OK$$

Or, on ne connaît jusqu'à présent aucun exemple d'hydrates d'ammonium quaternaires, possédant à la fois des propriétés acides et basiques; ils sont tous invariablement basiques.

2° Hantzsch a montré qu'il existait trois cyanures isomères, correspondant aux trois composés que permettait de prévoir l'hypothèse stéréochimique, savoir :

$\begin{array}{l} R - Az - CAz \\ \quad\; \vert\vert\vert \\ \quad\; Az \end{array}$	$\begin{array}{r} R - Az \\ \| \\ AzC - Az \end{array}$	$\begin{array}{l} R - Az \\ \quad\; \| \\ \quad\; Az - CAz \end{array}$
Cyanure de diazonium incolore (électrolyte)	Cyanure *syn* coloré instable (non électrolyte)	Cyanure *anti* coloré stable (non électrolyte)

La théorie de Bamberger ne permettait que de prévoir deux isomères

$$R - \underset{\displaystyle Az}{\overset{}{Az}}\!\!\!\!\!\;\,{}^{\equiv} - C\,Az \qquad R - Az = Az - C\,Az$$

Obtention des sels de diazonium. — Les sels de diazonium s'obtiennent par l'action de l'acide nitreux sur un sel d'amine refroidi en dissolution dans l'eau

$$R - Az\,H^2\,HCl + Az\,O^2\,H = R - \underset{\displaystyle \overset{|||}{Az}}{Az} - Cl + 2H^2\,O$$

On obtiendra, par exemple, le chlorure de benzène diazonium, en dissolvant dans l'eau :

1 molécule d'aniline;
2 molécules d'acide chlorhydrique.

On refroidit à 0° avec de la glace, puis on ajoute une molécule de nitrite de sodium en solution dans une petite quantité d'eau. La réaction est rapide et l'on obtient ainsi une solution contenant un mélange de chlorure de benzène diazonium et de chlorure de sodium.

Il est quelquefois nécessaire d'obtenir des sels de diazonium secs et purs ; on les prépare par l'action du nitrite d'amyle sur la solution du sel d'amine correspondant dans l'alcool absolu [1], ou l'acide acétique cristallisable [2], en évitant un excès d'acide. Les sels diazoïques solides sont des composés explosant facilement sous l'influence du choc.

Dans ces sels, le résidu diazonium constitue une base forte ; en effet, si l'on dissout dans l'eau du chlorure de benzène-diazonium solide, on constate qu'il ne se produit pas la moindre hydrolyse et que la solution reste neutre ; on sait, au contraire, que la solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline est fortement acide en raison de sa dissociation hydrolytique.

[1] Knœvenagel, *Berichte*, 1890, t. XXIII, p. 2994; Bamberger, *Berichte*, 1896, t. XXIX, p. 446.

[2] Hantzsch, *Berichte*, 1897, t. XXX, p. 92 ; 1901 ; t. XXXIV, p. 3337.

L'hydrate de diazonium est donc une base plus forte que l'aniline.

Obtention des corps isodiazoïques. — Si, au lieu de faire réagir l'acide nitreux sur le sel d'une amine aromatique, on le fait réagir sur l'amine, base libre, il n'y a plus formation du sel de diazonium correspondant, mais il y a isodiazotation de l'amine et formation de l'hydrate

$$R - Az = Az\,O\,H$$

Cet hydrate, au fur et à mesure de sa formation, se combine immédiatement avec une molécule d'amine non encore isodiazotée, pour fournir un composé *diazoamidé* ou *diazoaminé*.

L'isodiazotation de l'amine peut également être réalisée par l'action des vapeurs nitreuses sur une solution de la base libre dans l'éther ou l'acétate d'éthyle secs[1] ou encore, en traitant l'amine par une solution alcoolique de nitrite d'amyle et d'éthylate de soude[2] ; dans le premier cas, il y a formation d'un mélange d'hydrate normal et d'hydrate isodiazoïque, tandis que la seconde réaction donne naissance au sel alcalin de l'hydrate isodiazoïque.

Ce dernier peut également être obtenu par la réaction de Schraube et Schmidt, précédemment signalée.

Transformation des isodiazoïques en sels de diazonium. — Si on dissout le sel alcalin d'un hydrate isodiazoïque dans un acide minéral froid, il y a production du sel de diazonium correspondant.

Bamberger[3] a montré que cette transformation se produisait avec élimination transitoire d'acide nitreux, suivant le mécanisme indiqué par les trois équations suivantes :

$$R - Az = Az - OK + HCl = R - Az = Az - OH + KCl$$
$$R - Az = Az - OH + H^2O = R - Az\,H^2 + Az\,O^2\,H$$

[1] *Berichte*, 1894, t. XXVII, p. 1948.
[2] *Berichte*, 1900, t. XXXIII, p. 3511.
[3] Bamberger, *Berichte*, 1895, t. XXVIII, p. 826.

$$R - AzH^2 + HCl + AzO^2H = \underset{\underset{Az}{|||}}{R - Az} - Cl + 2H^2O$$

II. — FORMATION DES DIAZOAMIDÉS

D'une manière générale, on peut dire que les dérivés diazoamidés prennent naissance chaque fois qu'une amine se trouve placée en présence d'un sel de diazonium ou d'un hydrate isodiazoïque libres ou à l'état naissant.

La formation des diazoamidés est donc régie par les équations suivantes :

$$R - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl + R' - AzH^2 = R - Az = Az - AzH - R' + HCl$$

$$R - Az = Az - OH + R' - AzH^2 = R - Az = Az - AzH - R' + H^2O$$

Si nous nous reportons à la théorie de Hantzsch, et en l'admettant provisoirement, nous voyons qu'en raison de leur stabilité on est conduit à attribuer aux dérivés diazoamidés la configuration *anti*

$$\begin{array}{l} R - Az \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; Az - AzH - R' \end{array}$$

Ce fait est d'ailleurs confirmé par la préparation au moyen des isodiazoïques qui, d'après Hantzsch, possèdent la structure *anti*. Une des raisons pour lesquelles nous avons adopté dans ce travail l'hypothèse de Bamberger, provient de ce que l'on n'a pas obtenu jusqu'à présent les isomères *syn* diazoaminés :

$$\begin{array}{r} R - Az \\ \| \\ R' - AzH - Az \end{array}$$

Walther[1] a cependant prétendu avoir obtenu un isomère du

[1] Walther, *Journ. f. prakt. Chem.*, [2], t. LV, p. 551.

diazoamidobenzène par traitement à l'éther de pétrole du diazoamidobenzène brut. Nous avons effectué quelques essais en vue de l'obtention de ce corps par le procédé de Walther. Nos essais ont été infructueux. D'ailleurs, les propriétés attribuées à ce corps par l'auteur ne correspondent nullement aux caractères des syndiazoïques.

Obtention des corps azoaminés. — Dans certains cas, le radical diazoïque (— Az = Az —), au lieu de s'unir à l'azote de l'amine, se fixe sur le noyau aromatique R′ pour donner naissance à un composé aminoazoïque

$$R - Az = Az - R' - Az\,H^2$$

L'aniline, certains de ses homologues, comme la paratoluidine et la plupart de leurs dérivés de substitution, conduisent de préférence à l'obtention du diazoamidé.

La métatoluidine a une tendance marquée à former l'aminoazoïque[1].

Il en est de même des dérivés alkylés de l'aniline ; c'est ainsi que la méthylaniline, traitée par l'acide diazobenzène sulfonique, donne un mélange de composé diazoamidé :

$$SO^3\,H - C^6\,H^4 - Az = Az - \underset{\displaystyle\overset{|}{C\,H^3}}{Az} - C^6\,H^5$$

et du composé azoamidé isomère[2] :

$$SO^3\,H - C^6\,H^4 - Az = Az - C^6\,H^4 - Az\,H - CH^3$$

ce dernier provenant de la transposition moléculaire du premier. La diphénylamine, la métaphénylène diamine, etc., réagissent sur les sels de diazonium en conduisant de préférence directement à l'obtention de matières colorantes azoamidées, sans formation de diazoamidés *stables*.

[1] Hans Mehner, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1902, p. 401.

[2] Bernsen et Goske, *Berichte*, 1887, t. XX, p. 925. — Bamberger et Wulz, *Berichte*, 1891, t. XXIV, p. 2082.

C'est ainsi que l'action du chlorure de diazonium sur la métaphénylène diamine donne la *chrysoïdine*

$$C^6H^5 - Az = \underset{(5)}{Az} - C^6H^3 \begin{cases} Az\,H^2\,HCl & (1) \\ Az\,H^2 & (3) \end{cases}$$

L'action du diazo de l'acide parasulfanilique sur la diphénylamine donne l'*orangé IV* :

$$S\,O^3\,Na - \underset{(4)}{C^6H^4} - \underset{(1)}{Az} = Az - C^6H^4 - Az\,H - C^6H^5$$

Il est bien évident que les amines tertiaires, comme la diméthylaniline, conduisent toujours à la formation d'azoamidés, puisque, avec ces bases, la formation de diazoaminés est théoriquement impossible.

Migration du groupement diazoïque. — La réaction d'un sel de diazonium $R - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl$ sur une amine $R' - Az\,H^2$ est compliquée par ce fait que le groupement diazoïque est susceptible de migration.

C'est ainsi que Griess[1] a trouvé qu'une solution d'acide diazobenzène sulfonique et de chlorhydrate de paratoluidine donnait les réactions d'un mélange de chlorure de paratoluène diazonium et d'acide sulfanilique.

$$C^6H^4 \begin{cases} Az \\ SO^3 \end{cases} Az + \underset{\underset{C\,H^3}{|}}{C^6H^4} - Az\,H^2\,HCl$$

$$= \underset{\underset{SO^3\,H}{|}}{C^6H^4} - Az\,H^2 + \underset{\underset{C\,H^3}{|}}{C^6H^4} - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl$$

Schraube et Fritsch[2] ont vérifié l'expérience de Griess et ils ont trouvé en outre :

1° Que si l'on faisait réagir l'acide diazosulfanilique sur une

[1] Griess, *Berichte*, 1882, t. XV, p. 2190.
[2] Schraube et Fritsch, *Berichte*, 1896, t. XXIX, p. 287.

solution alcoolique de paratoluidine, au lieu d'obtenir le diazoaminé

$$SO^3H - C^6H^4 - Az = Az - AzH - C^6H^4 - CH^3$$

qui devrait se former normalement, on obtenait seulement son isomère

$$SO^3H - C^6H^4 - AzH - Az = Az - C^6H^4 - CH^3$$

provenant de la migration du groupement diazoïque de l'acide sulfanilique sur la paratoluidine.

2° En faisant réagir le chlorure de p. nitrobenzène diazonium sur la paratoluidine, il y a formation, en liqueur acide, de chlorure de p. diazotoluène et de p. nitraniline

$$\begin{array}{l} \underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{C^6H^4}} - \underset{\displaystyle Az}{\underset{|||}{Az}} - Cl + \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C^6H^4}} - AzH^2HCl \\ = \underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{C^6H^4}} - AzH^2HCl + \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C^6H^4}} - \underset{\displaystyle Az}{\underset{|||}{Az}} - Cl \end{array}$$

En liqueur neutre, s'il n'y avait pas migration, on devrait obtenir le diazoaminé

$$\underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{C^6H^4}} - Az = Az - AzH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C^6H^4}}$$

tandis qu'en réalité, l'action du chlorure de p. nitrobenzène diazonium sur la p. toluidine, base libre, donne :

$$\underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{C^6H^4}} - AzH - Az = Az - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C^6H^4}}$$

par suite de la migration du groupement diazoïque de la p. nitraniline sur la p. toluidine.

D'après Schraube et Fritsch, le radical diazoïque passerait du noyau le moins positif au plus positif ; cependant, Hantzsch et Perkin [1] ont trouvé qu'une migration en sens inverse se produit avec le chlorure de benzène diazonium et la parabroma-

[1] Hantzsch et Perkin, *Berichte*, 1897, t. XXX, p. 1395.

niline ; il y a, dans ce cas, un transport partiel du groupement diazoïque de l'aniline sur la bromaniline.

Le présent travail comprend deux parties :

a) Dans la première partie, je me suis proposé d'établir, aussi exactement que possible, le mécanisme de la formation des diazoamidés, en me plaçant dans des conditions telles, que cette formation ne soit pas troublée par leur transposition moléculaire en azoamidés et par la migration du groupement diazoïque.

C'est pourquoi : 1° j'ai limité cette étude au cas où les deux noyaux aromatiques R et R' sont identiques ; il ne peut y avoir de migration dans ce cas, ou, tout au moins, elle ne modifie pas la nature du diazoamidé qui prend naissance ; 2° j'ai principalement étudié la formation du diazoamidé correspondant à l'aniline, car, dans ce cas, la formation de l'azoamidé correspondant se produit difficilement.

J'ai d'ailleurs commencé à étudier d'une manière approfondie la marche de la migration du groupement diazoïque, dans le but d'expliquer les nombreuses anomalies que l'on observe dans l'obtention des diazoamidés à noyaux aromatiques différents ; je me réserve de publier ultérieurement les résultats de ces recherches.

b) Dans la deuxième partie, j'ai décrit et étudié un certain nombre de dérivés métalliques diazoamidés, dans le but de les homologuer avec les dérivés métalliques déjà obtenus avec l'ammoniaque et les amines.

Avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus, qu'il me soit permis d'exprimer à mon maître, M. le professeur Léo Vignon, l'hommage de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant toute la durée de mes recherches.

Je tiens également à adresser à M. le professeur Ph. Barbier l'expression de mes sentiments de respectueuse reconnais-

sance pour la bienveillance avec laquelle il a accueilli ce travail.

Je remercie M. Forest, préparateur à l'Ecole de chimie industrielle, pour l'assistance qu'il m'a prêtée dans la partie analytique et dans la traduction d'un grand nombre de mémoires.

PREMIÈRE PARTIE

FORMATION DES DIAZOAMIDÉS

A NOYAUX AROMATIQUES IDENTIQUES

PREMIÈRE PARTIE

FORMATION DES DIAZOAMIDÉS

A NOYAUX AROMATIQUES IDENTIQUES

Les diazoamidés à noyaux aromatiques identiques sont de la forme

$$R - Az = Az - Az\,H - R$$

Pour les raisons que j'ai indiquées précédemment, j'étudierai tout d'abord les conditions de formation du plus simple d'entre eux, le benzène diazoamidobenzène

$$C^6\,H^5 - Az = Az - Az\,H - C^6\,H^5$$

que l'on désigne plus couramment, par abréviation, sous le nom de diazoamidobenzène.

A. FORMATION DU DIAZOAMIDOBENZÈNE

En parcourant la littérature des diazoamidés, on trouve un assez grand nombre de *modes opératoires* pour la formation du diazoamidobenzène, mais on remarque cependant que les auteurs ont négligé de mettre en évidence et de démontrer le mécanisme complet de la formation de ce corps et, conséquemment, les relations que présentent entre eux les différents modes de préparation, lesquels peuvent d'ailleurs être généralisés.

Il en est résulté également un certain nombre d'inexactitudes que nous signalerons dans ce qui va suivre.

Les modes de formation du diazoamidobenzène déjà décrits sont les suivants :

1° Action de l'acide azoteux sur l'aniline en solution alcoolique ;

2° Action d'une solution aqueuse de nitrite alcalin ou de nitrite d'argent sur une solution aqueuse d'aniline très étendue ;

3° Action d'un nitrite alcalin sur une solution aqueuse de chlorhydrate ou de sulfate d'aniline ;

4° Action d'un sel de benzène diazonium sur l'aniline en solution aqueuse.

J'examinerai successivement chacun de ces procédés.

I. Action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'aniline.

Cette réaction est due à Griess ; elle a entraîné la découverte du diazoamidobenzène, et, ensuite celle de la classe des diazoamidés[1].

D'après les considérations générales développées précédemment, il résulte que l'acide nitreux réagissant sur l'aniline en solution alcoolique, isodiazotise une partie de l'aniline pour donner l'hydrate d'isodiazobenzène, qui réagit à l'état naissant sur l'aniline non diazotée pour fournir du diazoamidobenzène, conformément aux équations :

$$C^6H^5 - AzH^2 + AzO - OH = C^6H^5 - Az = Az - OH + H^2O$$

$$C^6H^5 - Az = Az - OH + C^6H^5 - AzH^2$$
$$= C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5$$

Je signalerai dès maintenant, et je le démontrerai plus loin, que la formation de l'hydrate isodiazoïque doit avoir lieu en trois phases :

a) Dans la première phase, l'acide nitreux sature simplement l'aniline pour donner un sel d'aniline

[1] Griess, *Annalen*, t. CXXI, p. 258.

$$C^6H^5 — AzH^3 — AzO^2$$

b) Le nitrite d'aniline perd une molécule d'eau pour donner la nitrosamine

$$C^6H^5 — AzH — AzO$$

c) La nitrosamine subit une transposition moléculaire et donne la forme tautomère isodiazoïque

$$C^6H^5 — Az = Az — OH$$

sous laquelle l'hydrate isodiazoïque intervient dans la réaction précédente.

Je peux, en effet, montrer que cette explication est d'accord avec un certain nombre de faits expérimentaux auxquels elle s'adapte parfaitement.

1° Mohlau [1] a breveté un procédé de préparation des sels de diazonium consistant à réduire le nitrate d'aniline par la poudre de zinc en milieu acide. C'est ainsi qu'il obtint du chlorure de benzène diazonium par réaction de 7 parties de poudre de zinc sur une solution renfermant :

34 parties d'acide chlorhydrique de densité 1.16 ;
15.5 parties de nitrate d'aniline ;
500 parties d'eau refroidie à 0 degré.

L'explication de la formation du chlorure de benzène diazonium devient très simple, en effet : il n'est pas douteux que la réduction du nitrate d'aniline conduise d'abord au nitrite, lequel, conformément à notre interprétation, perd une molécule d'eau pour donner la nitrosamine, puis l'isodiazoïque. En présence de l'excès d'acide chlorhydrique indiqué dans l'exemple précédent, l'hydrate isodiazoïque se transforme en sel de diazonium; on a donc le processus suivant :

(1) $C^6H^5 — AzH^3 — AzO^3$
(2) $C^6H^5 — AzH^3 — AzO^2$
(3) $C^6H^5 — AzH — AzO$
(4) $C^6H^5 — Az = Az — OH$

[1] Mohlau, *Deutschen Reichs. Patent*, n° 25146, 1883. Voir Friendlaender, *Fortsch. d. Theerfarfenfabrikation*, t. I, 1877-1887, p. 545.

$$(5)\quad C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl$$

Pour justifier davantage cette explication, j'ai cherché à mettre nettement en évidence que la formation du chlorure de benzène diazonium (5) provenait bien de la transformation de l'isodiazoïque (4) sous l'influence d'un acide fort comme l'acide chlorhydrique ; autrement dit, j'ai montré qu'en l'absence d'un excès d'acide minéral fort, il y a formation, non plus d'un sel de diazonium, mais d'un corps isodiazoïque. L'expérience suivante le prouve :

On dissout une molécule d'aniline dans un excès d'acide acétique, deux molécules environ, et l'on étend d'eau. On introduit dans cette liqueur de la poudre de zinc, puis une petite quantité d'acide azotique ; on constate que la liqueur se trouble en jaune par suite de la précipitation d'une certaine quantité de diazoamidobenzène.

Or, ce dernier corps est, comme nous l'avons vu précédemment, à structure isodiazoïque et il provient de l'action de l'hydrate isodiazoïque fourni par la réduction du nitrate d'aniline, sur l'aniline-base existant dans la solution par suite de l'hydrolyse très accentuée de l'acétate d'aniline.

L'expérience que nous venons de décrire montre donc bien qu'en l'absence d'un excès d'acide minéral fort, la réduction du nitrate d'aniline conduit à l'obtention de l'hydrate isodiazoïque.

Nous avons donc là un nouveau mode de formation du diazoamidobenzène qui n'avait pas encore été décrit.

2° La théorie que nous avons émise ci-dessus nous permet d'expliquer très facilement les curieuses propriétés du nitrite d'ammonium, avec lesquelles elle se trouve complètement d'accord.

a) Tout d'abord, la décomposition de ce sel en azote et eau sous l'influence de la chaleur est absolument normale et se produit conformément aux équations suivantes :

$$H - AzH^3 - AzO^2 = H^2O + \underbrace{H - AzH - AzO}_{\text{forme nitrosamine}}$$

$$H - AzH - AzO = \underbrace{H - Az = Az - OH}_{\text{forme isodiazoïque}}$$

$$H - Az = AzOH = Az^2 + H^2O$$

b) Si l'on additionne le nitrite d'ammonium d'acide chlorhydrique étendu, on constate qu'il ne se forme qu'une très petite quantité d'acide nitreux et que, par contre, il se produit un abondant dégagement d'azote, sans qu'il soit nécessaire pour cela de faire intervenir la chaleur; autrement dit, l'addition d'acide chlorhydrique active la décomposition du nitrite en azote et eau.

Cette curieuse propriété sera expliquée facilement par la transformation de l'isodiazoïque *relativement* stable

$$H - Az = Az - OH$$

en sel de diazonium très instable, sous l'influence de l'acide chlorhydrique

$$\underbrace{H - Az = Az - OH}_{\text{isodiazoïque stable}} + HCl = \underbrace{\begin{matrix} H - Az - Cl \\ ||| \\ Az \end{matrix}}_{\substack{\text{sel de diazonium} \\ \text{très instable}}} + H^2O$$

Le sel de diazonium se décompose alors de suite en Az^2 et HCl de la même manière que le chlorure de benzène diazonium :

$$\begin{matrix} H & - Az - & Cl + H \\ & ||| & \\ & Az & OH \end{matrix} = Az^2 + H,OH + HCl$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 & - Az - & Cl + H \\ & ||| & \\ & Az & OH \end{matrix} = Az^2 + C^6H^5,OH + HCl$$

J'ai même cherché à pousser plus loin cette analogie en essayant de répéter sur le composé

$$\begin{matrix} H - Az - Cl \\ ||| \\ Az \end{matrix}$$

les réactions de Gattermann[1] et de Sandmeyer[2] relatives à l'action de la poudre de cuivre et du chlorure cuivreux sur les sels de diazonium. Malheureusement, l'observation est rendue difficile grâce à une action secondaire qui se produit et qui donne naissance à du bioxyde d'azote[3]; cette réaction fait varier d'une manière anormale la cencentration de la solution ainsi que la température, ce qui rend impossible de comparer la décomposition normale du composé diazonium à celle qui se produit en présence de la poudre de cuivre et du chlorure cuivreux.

II. Action d'une solution aqueuse de nitrite alcalin ou de nitrite d'argent sur une solution aqueuse d'aniline.

D'après un travail assez récent de Niementowski et Rozskowski[4], l'action du nitrite de soude ou de potasse sur une solution aqueuse d'aniline fournit un mélange de diazoamidobenzène et de son dérivé sodique

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{\substack{|\\ Na}}{Az} - C^6H^5$$

L'action du nitrite d'argent sur la solution aqueuse d'aniline, donne, d'après les mêmes auteurs, presque exclusivement le dérivé argentique du diazoamidobenzène

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{\substack{|\\ Ag}}{Az} - C^6H^5$$

En appliquant à ce cas particulier la théorie de la formation du diazoamidobenzène que j'ai indiquée précédemment, il fau-

[1] Gattermann, *Berichte*, 1890, t. XXIII, p. 1218; 1892, t. XXV, p. 1074.

[2] Sandmeyer, *Berichte*, 1884, t. XVII, p. 2650.

[3] Je n'ai trouvé signalée nulle part la production de bioxyde d'azote par l'action de la poudre de cuivre ou d'un sel cuivreux sur le nitrite d'ammonium; elle se produit conformément à l'équation :

$$Cu^2Cl^2 + 2\,(Az\,O^2\,Az\,H^4) = Cu\,Cl^2 + 2\,AzO + 2\,AzH^3 + Cu\,O + H^2O$$

[4] Niementowski et Rozskowski, *Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XXII, 1897, p. 145.

drait qu'il y eût formation de nitrite d'aniline dans la solution.

Or, il est facile de se rendre compte que cette formation ne peut être que très faible théoriquement, en effet :

En solution aqueuse étendue, le nitrite de soude, *sel neutre*, est dissocié en ions AzO^2 et Na ; cette dissociation est très accentuée.

L'aniline, *base très faible*, est, au contraire, très peu dissociée en ions $C^6H^5AzH^3$ et OH.

La présence simultanée dans la solution d'ions AzO^2 et $C^6H^5 — AzH^3$ et, conséquemment, la formation de nitrite d'aniline, est donc liée à la proportion d'aniline-base dissociée, qui est excessivement faible.

Je dois cependant ajouter qu'au fur et à mesure de sa formation, le nitrite d'aniline tend à s'éliminer par suite de sa transformation en hydrate isodiazoïque et de la réaction de ce dernier corps sur l'aniline non dissociée qui donne du diazoamidobenzène insoluble.

Quoi qu'il en soit, en raison du faible degré de dissociation de l'aniline, il m'a semblé que la formation du diazoamidobenzène ou de ses dérivés, dans ces conditions, devait être très lente.

D'autre part, les sels alcalins du diazoamidobenzène, et, en particulier, le dérivé sodé, qui a été préparé par Beck et Tafel[1], sont des corps éminemment altérables à l'humidité, qui ne peuvent être obtenus que par l'action du métal sur le diazoamidobenzène en solution dans l'éther anhydre ; leur production en liqueur aqueuse m'a donc semblé impossible *a priori*.

C'est pour ces deux raisons que je me suis proposé de reprendre les expériences de Niementowski et Rozskowski.

1° **Action du nitrite de soude sur l'aniline.** — Niementowski et Rozskowski ont effectué, entre autres, les expériences suivantes :

[1] Beck et Tafel, *Berichte*, t. XXVII, p. 2315.

Un litre d'une solution aqueuse[1] contenant 1 gr. 86 d'aniline a été mélangé à 1 litre d'une solution aqueuse de nitrite de soude contenant 3 gr. 45 de ce sel. De la solution faiblement alcaline qui se colore en jaune, il se sépare, après trente jours, un précipité (I) pesant 0 gr. 0110

Le filtrat, étendu à 3 litres, donne un précipité (II) pesant 0 gr. 1230, après trente jours;

Le filtrat, étendu à 4 litres, donne un précipité (III) pesant 0 gr. 0935, après trente jours;

Le filtrat, étendu à 5 litres, donne un précipité (IV) pesant 0 gr. 0900, après soixante jours.

D'après les auteurs, les précipités sont constitués par des mélanges de diazoamidobenzène et de son sel de sodium.

Le mécanisme de leur formation n'est pas indiqué par les expérimentateurs, lesquels, cependant, ayant remarqué que ces réactions se passaient en liqueurs étendues, admettaient qu'elles étaient dues à la dissociation électrolytique du nitrite de soude en ions AzO^2 et Na et de l'aniline, en ions C^6H^5-Az H et H (ce qui est inexact, puisque, en solution aqueuse, l'aniline doit être envisagée comme une base de formule $C^6H^5AzH^3OH$).

En examinant les résultats numériques fournis par les auteurs précédemment cités, il semble difficile d'admettre que, dans leurs expériences, la formation de diazoamidobenzène ou de ses dérivés doive être attribuée simplement à la dissociation électrolytique du nitrite de soude et de l'aniline en leurs ions respectifs ; en effet, si nous considérons les précipités I, II et III, ils ont été obtenus au bout d'un mois, avec des quantités très sensiblement égales de nitrite de soude et d'aniline en dissolution dans des volumes d'eau respectivement égaux à 2, 3 et 4 litres; il paraît anormal que, dans ces conditions, les poids des précipités soient respectivement :

0 gr. 0110 0 gr. 1230 et 0 gr. 0935

On pouvait donc prévoir qu'un autre facteur devait inter-

[1] Les auteurs n'indiquent pas la nature exacte de l'eau qu'ils employaient.

venir dans ces réactions, et j'ai reconnu, en effet, que l'action de l'acide carbonique dissous dans l'eau influençait la réaction d'une manière très effective.

J'ai opéré d'abord avec l'eau du Rhône et *j'ai constaté que le poids de précipité qui se formait dans ces conditions était d'autant plus fort que la quantité d'eau employée était plus considérable.*

J'ai abandonné pendant vingt-trois jours, à la température de 16-18 degrés, trois solutions *distinctes*, composées de :

Aniline	Nitrite de soude[1]	Eau du Rhône
4,65 gr.	1,72 gr.	250 cmc. *(a)*
4,65 —	1,72 —	500 — *(b)*
4,65 —	1,72 —	1.000 — *(c)*

Ces solutions ont été conservées dans des flacons pleins et bouchés.

Dans chacune de ces solutions, il y a eu dépôt d'un précipité brun, que l'on a recueilli sur filtres tarés, lavé à l'eau, séché à douce chaleur, puis pesé exactement.

Ces précipités pesaient :

0 gr. 006	pour la solution	*(a)*
0 gr. 0092	—	*(b)*
0 gr. 0150	—	*(c)*

J'ai démontré ensuite que *le précipité qui se forme avec l'eau du Rhône peut encore être obtenu avec l'eau distillée non bouillie; mais avec l'eau distillée fraîchement bouillie dans la porcelaine, il est beaucoup plus faible.*

Les deux expériences suivantes le démontrent :

J'ai abandonné pendant douze jours, dans des flacons pleins et parfaitement bouchés, à la température de 16-18 degrés, deux solutions composées de :

Aniline	Nitrite de soude	Eau distillée
a) 9 gr. 3	3 gr. 45	2000 cmc. (aérée).
b) 9 gr. 3	3 gr. 45	2000 — bouillie

[1] Soit une molécule de nitrite pour deux d'aniline.

immédiatement avant l'expérience dans une capsule de porcelaine et refroidie rapidement dans un flacon bouché.

Les deux liqueurs sont filtrées après douze jours sur filtres tarés ; les précipités sont lavés à l'eau distillée, séchés et pesés. Ils ont donné :

a) un précipité pesant 0 gr. 0350 ;
b) — — 0 gr. 0042.

La liqueur *(a)* était d'ailleurs colorée en brun, tandis que la liqueur *(b)* restait presque incolore.

Il est donc déjà probable, d'après ce qui précède, que l'acide carbonique dissous dans l'eau doit jouer un certain rôle ; on sait, en effet, que l'eau distillée est aussi riche en acide carbonique que l'eau ordinaire, attendu que ce gaz, qui se dégage à l'évaporation, se redissout dans l'eau distillée à la condensation.

Pour me rendre compte du rôle de l'acide carbonique dans ces réactions, *j'ai recherché ce qui se passait lorsqu'on faisait passer un courant de gaz carbonique pur dans une solution aqueuse de nitrite de soude et d'aniline.* J'ai reconnu qu'il y avait, non pas formation d'un léger précipité, comme dans les expériences précédentes, mais qu'il y avait transformation presque intégrale de l'aniline en diazoamidobenzène pur.

J'ai effectué, pour cela, l'expérience suivante :

Dans une solution formée de :

Aniline 4 gr. 65; nitrite de soude 1 gr. 72 ; eau distillée bouillie 250 centimètres cubes,

j'ai fait passer un courant de gaz carbonique lavé dans une solution de bicarbonate de soude pour éliminer toute trace d'acide minéral. Après un quart d'heure, j'ai constaté que la liqueur se troublait ; j'ai arrêté le courant et abandonné la liqueur pendant vingt-quatre heures seulement. Au bout de ce temps, j'ai filtré le précipité sur filtre taré ; après lavage et dessiccation, il pèse 1 gr. 08.

La liqueur filtrée, abandonnée pendant quarante-huit heures, dépose un précipité pesant 0 gr. 31.

En faisant passer encore le courant, puis abandonnant à nouveau pendant dix jours, j'obtiens un précipité pesant o gr. 95.

La liqueur filtrante a été saturée à nouveau d'acide carbonique, puis abandonnée pendant cinq jours ; elle donne un précipité pesant o gr. 66.

Et ainsi de suite.

Tous ces précipités sont constitués par du diazoamidobenzène pur.

Il n'est donc pas douteux, d'après ce qui précède, que la formation du diazoamidobenzène observée par Niementowski et Rozskowski est principalement due à la présence de l'acide carbonique dans l'eau.

Remarques. — I. A côté du diazoamidobenzène, les auteurs précédemment cités avaient obtenu un composé sodé qu'ils avaient considéré comme étant le sel de sodium du diazoamidé ; nous avons vu que ce corps ne pouvait se former en solution aqueuse. En raison des très faibles proportions de cette substance que l'on obtient, je n'ai pu l'identifier d'une manière certaine, mais il m'a semblé présenter les caractères du sel de sodium du paraoxyazobenzène

$$C^6 H^5 — Az = Az — C^6 H^4 — O Na$$

II. Dans les expériences de Niementowski et Rozskowski, qui n'étaient pas faites avec des solutions distinctes, la proportion d'acide carbonique dissous dans l'eau était renouvelée à chaque filtration, pendant laquelle la surface d'absorption est considérable ; c'est ce qui explique les résultats numériques obtenus.

III. L'élimination de l'acide carbonique doit se faire par ébullition dans une capsule de porcelaine; j'ai observé, en effet, qu'en faisant usage de capsules de nickel, il y avait dissolution d'une trace de métal, qui manifestait sa présence en déterminant l'oxydation d'une petite partie de l'aniline et sa transformation en noir d'aniline qui se précipite et trouble les résultats.

Théorie de la formation du diazoamidobenzène par l'action

d'une solution d'acide carbonique sur une solution aqueuse d'aniline et de nitrite de soude. — Pour expliquer le mécanisme de la formation du nitrite d'aniline et, conséquemment, celle du diazoamidobenzène dans ce cas, je démontrerai préalablement :

1° Que l'acide carbonique se combine à l'aniline en solution aqueuse ;

2° Que l'acide carbonique ne déplace pas sensiblement l'acide nitreux dans les solutions de nitrite de soude.

1° *L'acide carbonique se combine à l'aniline.* — DITTE[1], en faisant réagir l'anhydride carbonique sec sur de l'aniline dans l'appareil Cailletet, a constaté que, sous la pression de 50 atmosphères, et vers + 8° environ, il y avait formation de CO^2 liquide et apparition de petits cristaux transparents qu'il admet comme constitués par du carbonate d'aniline, lequel se redissocie en ses éléments lorsqu'on diminue la pression.

La formation du carbonate d'aniline semble cependant inexplicable, dans ces conditions, sans faire intervenir les éléments d'une molécule d'eau[2]; d'ailleurs, dans le même mémoire, Ditte reconnaît que par l'action de l'anhydride carbonique sur l'aniline, même refroidie, à la pression atmosphérique, il n'y a pas la moindre fixation de gaz carbonique.

J'ai reconnu qu'il n'en était pas de même si l'on faisait réagir CO^2 sur l'aniline en *solution aqueuse*, c'est-à-dire dans les conditions normales de formation d'un sel ; on constate qu'il y a combinaison de l'acide carbonique et de l'aniline en présence de l'eau.

L'expérience suivante le prouve nettement :

On remplit deux flacons d'un litre d'eau distillée et, dans l'un d'eux, on ajoute 10 grammes d'aniline ; on agite pour déterminer la dissolution.

Les deux flacons sont fermés par un bouchon de liège, tra-

[1] Ditte, *Comptes rendus*, 1887, t. CV, p. 162.

[2] Il semble plus logique d'admettre la formation d'un carbamate d'aniline analogue au carbamate d'ammonium.

versé par un tube de verre fermé à son extrémité supérieure et rempli de gaz carbonique ; l'extrémité ouverte des deux tubes plonge dans le liquide des flacons. On constate alors que l'ascension du liquide, pour le tube plongeant dans la solution aqueuse d'aniline, est beaucoup plus rapide que dans l'autre, ce qui indique que l'acide carbonique est non seulement dissous dans l'eau, mais encore qu'il se combine à l'aniline ; les deux tubes contenant le gaz ont évidemment été pris de même longueur et de même diamètre. Il est certain que cette combinaison, qui constitue un sel à acide et à base faibles, est limitée par la décomposition hydrolytique inverse de ce sel qui tend à régénérer d'une part l'acide, d'autre part la base ; l'expérience précédente prouve, néanmoins, très nettement, qu'il y a combinaison et que celle-ci n'est pas complètement hydrolysée.

2° *L'acide carbonique ne déplace que très faiblement l'acide nitreux dans les solutions de nitrite de sodium.* — La dissociation électrolytique du nitrite de soude donnant naissance à des ions NO^2 et celle de l'acide carbonique à des ions H, il n'est pas discutable, *au point de vue théorique*, que la solution contiendra de l'acide nitreux, mais la quantité d'acide nitreux susceptible de prendre ainsi naissance ne peut être que très faible, puisqu'elle est liée à la concentration des ions H ; on sait, en effet, que les acides faibles comme l'acide carbonique sont très peu dissociés.

J'ai constaté, en effet, que, si on sature d'acide carbonique pur une solution aqueuse de nitrite de sodium et qu'on l'abandonne pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment, la quantité d'acide nitreux mise en liberté n'est pas suffisante pour agir sur le papier iodo-amidoné ; des touches faites avec le liquide sur ce papier ne déterminent pas l'apparition de la coloration bleue caractéristique, malgré la grande sensibilité de ce réactif.

D'après MM. C. Marie et R. Marquis[1], en employant comme

[1] C. Marie et R. Marquis, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, mars 1904.

réactif un mélange de naphtylamine et d'acide sulfanilique, avec lequel l'acide nitreux donne une matière colorante rouge extrêmement intense, il serait possible de mettre en évidence la petite quantité d'acide nitreux susceptible d'être libérée par l'acide carbonique dans les solutions de nitrite de soude.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas douteux que cette quantité est extrêmement faible.

Examinons maintenant ce qui se passe au sein d'une solution aqueuse étendue contenant à la fois de l'acide carbonique, de l'aniline et du nitrite de soude.

La formation du nitrite d'aniline dans cette solution proviendra de la coexistence des ions

$$Az\overset{-}{O}^2 \text{ et } C^6 \overset{+}{H^5} — Az\,H^3$$

Les ions AzO^2 peuvent provenir :

1° De la dissociation électrolytique du nitrite de soude ; ce dernier sel est, en effet, fortement dissocié en ses ions constitutifs

$$Az\overset{-}{O}^2 \text{ et } \overset{+}{Na}$$

2° De la dissociation électrolytique de la petite quantité d'acide nitreux libérée par l'acide carbonique. D'après ce que nous avons dit précédemment, la quantité d'ions $Az\,O^2$ fournis de ce fait est très faible vis-à-vis de la première ; elle fournit des ions

$$Az\overset{-}{O}^2 \text{ et } \overset{+}{H}$$

Les ions $C^6H^5AzH^3$ sont libérés :

1° Par la dissociation électrolytique de l'aniline ; ce dernier corps, étant une base très faible, se dissociera peu en ions

$$C^6\,H^5 \overset{+}{—} Az\,H^3 \text{ et } \overline{O\,H}$$

2° Par la dissociation notable du carbonate d'aniline non hydrolysé, dont nous avons démontré expérimentalement l'existence dans la solution, en ions

$$C^6\,H^5 \overset{+}{—} Az\,H^3 \text{ et } \overline{CO}^3$$

Si nous admettons que les ions AzO^2 soient en excès vis-à-vis des ions $C^6H^5—AzH^3$, ce qui est normal, puisque le nitrite de soude est très dissocié, la quantité de nitrite d'aniline contenue dans la solution est fonction de la concentration des ions $C^6H^5—AzH^3$. Or, cette concentration est évidemment plus grande en présence de l'acide carbonique qu'en l'absence de ce corps, et l'on conçoit que la formation conséquente de diazoamidobenzène soit considérablement augmentée.

Le nitrite d'aniline ainsi formé se transformera ensuite en nitrosamine

$$C^6H^5 — Az\,H — Az\,O$$

laquelle, sous la forme desmotropique isodiazoïque $C^6H^5—Az=Az—OH$, réagit sur l'aniline non carbonatée qui se trouve dans la solution, pour donner du diazoamidobenzène insoluble qui se précipite.

Le mécanisme que nous avions signalé dans le paragraphe I s'applique donc encore parfaitement dans ce cas.

2° Action du nitrite d'argent sur l'aniline. — Niementowski et Rozskowski ont signalé que l'action du nitrite d'argent sur les solutions aqueuses d'aniline très étendues donnait, sous l'influence du temps, des précipités constitués presque exclusivement par le sel d'argent du diazoamidobenzène

$$C^6H^5 — Az = Az — \underset{\displaystyle Ag}{\underset{|}{Az}} — C^6H^5$$

C'est ainsi qu'à la température de 16° et à la lumière diffuse, une solution contenant, pour 2 litres d'eau :

1 gr. 86 d'aniline et
3 gr. 08 de nitrite d'argent,

laissait déposer, après 30 jours, un précipité pesant 0 gr. 1955.

La liqueur filtrée, étendue à 3 litres, donnait après 30 jours, un précipité pesant 0 gr. 521 ; la liqueur filtrée, étendue à 4 litres, donnait, après 30 jours, un précipité pesant 1 gr. 007 ;

la liqueur filtrée, étendue à 5 litres, donnait, après 61 jours, un précipité pesant 1 gr. 026.

Nous pouvons faire, dans ce cas, des observations identiques à celles que nous avons signalées pour le nitrite de soude. Il y a formation de diazoamidobenzène par un processus semblable à celui que nous avons déjà décrit, puis, le diazoamidobenzène naissant est transformé en sel d'argent insoluble en présence du carbonate d'argent qui a pris naissance ou du nitrite d'argent n'ayant pas encore réagi.

J'ai jugé inutile de reprendre dans ce cas toutes les expériences que j'ai effectuées avec le nitrite de soude ; je me suis contenté de vérifier qu'on pouvait activer à volonté la précipitation du sel d'argent du diazoamidobenzène, en augmentant la quantité d'acide carbonique qui intervient dans la réaction.

Pour cela, j'ai fait passer pendant quelques minutes, un courant de gaz carbonique pur dans une solution aqueuse, contenant :

1 litre d'eau distillée ;
2 grammes de nitrite d'argent ;
2 grammes aniline.

J'ai constaté qu'on obtenait, après un repos de vingt-quatre heures seulement, un précipité de dérivé argentique du diazoamidobenzène pesant 1 gr. 15 et qu'il était possible de transformer rapidement, de la même manière, la totalité de l'aniline contenue dans la solution.

Quant à la croissance que l'on observe avec la dilution dans les poids de dérivé argentique obtenus par Niementowski et Rozskowski, elle tient donc surtout à ce que, en augmentant la dilution, on augmente la proportion d'acide carbonique en réaction ; il est d'ailleurs nécessaire de remarquer que chaque observation de ces deux savants était précédée d'une filtration qui renouvelait ainsi l'acide carbonique dissous dans la liqueur.

En résumé, l'action du nitrite de soude ou du nitrite d'ar-

gent en solution sur l'aniline en solution aqueuse, ne donne presque pas de dérivés diazoamidés si l'eau est privée d'acide carbonique ; inversement, en présence d'un excès de ce corps, il y a transformation intégrale de l'aniline en diazoamidobenzène ou en son sel d'argent, suivant que l'on opère avec le nitrite de soude ou le nitrite d'argent. Les résultats fournis par Niementowski et Rozskowski doivent être attribués en grande partie à la présence de l'acide carbonique dans l'eau.

III. Action d'une solution de nitrite de soude sur une solution aqueuse d'un sel d'aniline.

Les modes opératoires de préparation du diazoamidobenzène rentrant dans ce groupe, déjà décrits, sont les suivants :

a) Faire couler sur du chlorhydrate d'aniline cristallisé sec, complètement exempt d'acide, une solution faiblement *alcaline* de nitrite de soude[1].

b) Par action du chlorhydrate d'aniline sur le nitrite de soude en solution froide *très étendue*[2] ;

c) Par action d'un mélange de ;

2 molécules de chlorhydrate d'aniline ;
1 molécule d'acide chlorhydrique ;
1 molécule de nitrite alcalin

sur une *solution concentrée d'acétate de sodium*[3].

d) Par réaction de 18 parties de nitrite de sodium sur une solution de 50 parties d'aniline dans 1500 parties d'eau, contenant 15 parties d'acide sulfurique[4].

Ce procédé revient, en somme, tous calculs effectués, à faire réagir :

[1] Martius, *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, p. 381.
[2] Curtius, *Berichte*, t. XXIII, 1890, p. 3035.
[3] Fischer, *Berichte*, t. XVII, p. 641.
[4] Stadel et Bauer, *Berichte*, t. XIX, p. 1953.

1 molécule de nitrite de sodium,

sur une solution de :

1 molécule de sulfate neutre d'aniline,

en présence de :

1 molécule d'*aniline libre.*

Je me suis proposé d'étudier la marche de la réaction dans ce cas : de mettre en évidence l'influence de la nature de l'acide du sel d'aniline ; de rechercher ce qui se passe lorsqu'on remplace le chlorhydrate et le sulfate d'aniline par d'autres sels à acides faibles minéraux ou organiques ; enfin, d'expliquer le rôle de l'alcali, dans la préparation *(a) ;* de la dilution, dans la préparation *(b) ;* de l'acétate de soude, dans la préparation *(c) ;* de l'aniline, dans la préparation *(d).*

Théorie de la réaction. — Le mécanisme de la formation du diazoamidobenzène par action du nitrite de soude sur une solution aqueuse d'un sel d'aniline est, dans ses premières phases, identique à celui que j'ai déjà décrit dans le paragraphe précédent. Supposons, par exemple, que nous fassions réagir le nitrite de sodium sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline.

La dissociation électrolytique des deux sels détermine la réaction des ions AzO^2 et $C^6H^5—AzH^3$, lesquels, comme nous l'avons exposé, conduisent à la formation successive de nitrite d'aniline,

$$C^6H^5—AzH^3—AzO^2$$

puis de phénylnitrosamine,

$$C^6H^5—AzH—AzO$$

et enfin de la forme tautomère, hydrate isodiazoïque,

$$C^6H^5—Az=Az—OH$$

Or, le chlorhydrate d'aniline est un sel à base faible, qui, en dehors de la dissociation électrolytique, subit également la dissociation hydrolytique, mise en évidence par ce fait que les

solutions aqueuses de chlorhydrate d'aniline présentent une réaction franchement acide.

L'hydrolyse met donc en liberté, d'une part, de l'acide chlorhydrique HCl; d'autre part, de l'aniline base $C^6H^5 — AzH^3, OH$. Cette dissociation hydrolytique du sel d'aniline sera d'ailleurs beaucoup plus active si, au lieu de prendre un sel à acide fort comme l'acide chlorhydrique, on choisit un sel à acide faible comme l'acide carbonique.

L'hydrate isodiazoïque précédemment formé réagira alors sur l'aniline-base, mise en liberté par l'hydrolyse, et fournira du diazoamidobenzène, conformément à l'équation :

$$C^6H^5 — Az = Az — OH + C^6H^5 — AzH^3 — OH$$
$$= C^6H^5 — Az = Az — AzH — C^6H^5 + 2H^2O$$

Ce diazoamidobenzène s'éliminera au fur et à mesure de sa formation, en raison de son insolubilité, ce qui permettra à la réaction de se poursuivre pendant un certain temps.

Il résulte de ce qui précède que l'acidité de la liqueur deviendra de plus en plus grande par suite de l'hydrolyse de nouvelles proportions de chlorhydrate d'aniline.

Examinons quel sera l'effet produit par cet enrichissement de la solution en acide chlorhydrique.

1° Tout d'abord, il est bien évident qu'en présence de l'acide chlorhydrique libre, l'hydrolyse du chlorhydrate se ralentira de plus en plus :

On sait, en effet, que si l'on désigne par C_A, C_B, les proportions d'acide chlorhydrique et de base aniline fournies par l'hydrolyse du chlorhydrate, et par C_S la proportion de sel non hydrolysé, on a :

$$\frac{C_A \times C_B}{C_S} = C^{te}$$

Or, si on augmente la quantité d'acide chlorhydrique C_A contenue dans la solution, il faut que C_B diminue et que C_S augmente, autrement dit, la proportion de sel hydrolysé diminue.

2° Il transformera l'hydrate isodiazoïque qui prend naissance dans la première partie de la réaction en sel de diazonium.

Bamberger a, en effet, démontré que l'action d'un acide minéral froid sur un hydrate isodiazoïque le transforme en sel de diazonium correspondant [1].

$$C^6H^5 - Az = Az - OH + HCl = \underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5 - Az} - Cl + H^2O$$

A partir d'un moment donné, l'hydrolyse ne se produisant plus, il n'y a plus mise en liberté d'aniline-base ; la formation de diazoamidobenzène cesse alors, puisque l'hydrate isodiazoïque ou le sel de diazonium qui ont pris naissance ne peuvent plus se copuler avec l'aniline-base.

A ce moment, l'expérience montre que la réaction devient très complexe, surtout si l'on opère à la température ordinaire, en effet :

1° Le chlorure de diazonium, qui se forme comme je viens de l'indiquer, se décompose au contact de l'eau en milieu acide en donnant du phénol

$$C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl + H^2O = C^6H^5 - OH + Az^2 + HCl$$

Le phénol qui prend ainsi naissance se copule en partie ou en totalité avec le sel de diazonium non décomposé pour donner l'azoïque correspondant, le paraoxyazobenzène

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{(1)}{C^6}H^4 - \underset{(4)}{OH}$$

qui précipite en rouge brun dans la solution.

2° Le diazoamidobenzène formé, peut, à la longue, et en présence du chlorhydrate d'aniline, se transposer partiellement et donner naissance à une petite quantité d'amidoazobenzène.

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{(1)}{C^6}H^4 - \underset{(4)}{AzH^2}$$

[1] Bamberger, *loc. cit.*

Il en résulte donc que, à partir d'un certain degré d'acidité, la formation du diazoamidobenzène cesse et, surtout si l'on opère à la température ordinaire, il y a formation lente d'un mélange complexe pouvant contenir, à côté d'un peu de diazoamidobenzène qui se forme encore :

du phénol ;
du paraoxyazobenzène ;
de l'amidoazobenzène libre ou à l'état de chlorhydrate.

De ce qui précède, il est facile de conclure immédiatement que l'alcali dans la préparation *(a)*, la dilution dans la préparation *(b)*, l'acétate de soude dans la préparation *(c)*, l'aniline dans la préparation *(d)*, ont tous pour but de diminuer autant que possible le retard de l'hydrolyse déterminé par l'acide libéré dans la réaction, soit en neutralisant cet acide comme dans les préparations *(a)* et *(d)* ; soit en diminuant sa concentration comme dans la préparation *(b)* ; soit enfin en substituant à un acide fort comme l'acide chlorhydrique, un acide faible comme l'acide acétique, dont l'action retardatrice est beaucoup moins énergique, préparation *(c)*.

Partie expérimentale. — Pour appuyer expérimentalement la théorie que je viens d'exposer, je vais démontrer successivement que :

1° Dans l'action du nitrite de sodium sur un sel d'aniline, l'acide libre limite la formation du diazoamidobenzène ; cette limite peut être reculée par une neutralisation convenable de l'acide, ou par la substitution d'un acide faible à l'acide fort du sel (1re et 2e séries d'expériences) ;

2° Le poids de diazoamidobenzène obtenu par l'action du nitrite de sodium sur un sel d'aniline est d'autant plus faible que l'acide du sel est plus fort ; la vitesse de formation du diazoamidé est d'autant plus faible que l'acide du sel est moins énergique, toutes choses égales d'ailleurs (3e série d'expériences).

Dans une 4e série d'expériences, j'ai enfin examiné le cas particulier où le sel d'aniline employé était l'hyposulfite.

1re Série d'expériences. — J'ai pris 20 grammes d'aniline, que j'ai supposé correspondre à 2 molécules ; je les ai additionnés de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour les transformer en 2 molécules de chlorhydrate d'aniline, soit 20 centimètres cubes d'acide à 22° Baumé.

J'ai dissous ce sel dans l'eau à 16° pour faire 500 centimètres cubes de solution et j'ai ajouté 7 gr. 4 de nitrite de soude dissous dans quelques centimètres cubes d'eau, soit 1 molécule.

L'addition du nitrite de soude détermine immédiatement la formation d'un précipité jaune orangé de diazoamidobenzène. J'ai agité constamment pour rassembler le précipité au fur et à mesure de sa formation, jusqu'à ce que la liqueur-mère ne se trouble plus sensiblement, ce que l'on observe après contact de deux heures environ.

J'ai filtré pour recueillir le précipité qui, après lavage et dessiccation à basse température, pèse 10 grammes. Il correspond au diazoamidé formé par le mécanisme ci-dessus et, à ce moment, la proportion d'acide chlorhydrique libéré qui existe dans la liqueur est suffisante pour annihiler presque complètement la formation du diazoamidé.

Si, à ce moment, nous ajoutons un excès d'acétate de sodium dans la liqueur filtrée claire, il y a formation d'acide acétique et de chlorure de sodium aux dépens de l'acide chlorhydrique qu'elle renferme ; autrement dit, ce dernier est remplacé par une quantité équimoléculaire d'acide acétique. Or, ce dernier acide agit beaucoup moins sur le phénomène d'hydrolyse que l'acide chlorhydrique, en outre, son action de transformation de l'hydrate isodiazoïque en sel de diazonium est presque nulle ; aussi, l'addition de l'acétate de sodium détermine immédiatement la formation d'un nouveau précipité de diazoamidobenzène qui, rassemblé par agitation tant qu'il se forme, puis filtré, lavé et desséché, pèse 7 gr. 8.

Je suis arrivé à des résultats identiques en remplaçant l'acétate de soude par un autre sel de soude à acide organique faible, comme le formiate par exemple.

J'ai constaté également que l'on pouvait compléter la formation du diazoamidé par addition de bicarbonate de sodium.

2e Série d'expériences. — J'ai repris l'expérience précédente en augmentant la quantité d'acide chlorhydrique initiale; j'ai opéré avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° Baumé, de manière à avoir une solution de 500 centimètres cubes, à la température de 16°, contenant :

pour 2 molécules de chlorhydrate d'aniline,
1 molécule d'acide chlorhydrique libre,

et j'ai ajouté

1 molécule de nitrite de sodium.

J'ai constaté qu'il n'y avait aucune précipitation de diazoamidobenzène, en raison de la transformation intégrale de l'hydrate izodiazoïque en sel de diazonium. Comme j'opérais à une température relativement élevée, la liqueur se colorait en rouge et il commençait à se dégager de l'azote.

Au lieu de laisser la décomposition se poursuivre, j'ai additionné la liqueur de

2 molécules de bicarbonate de sodium,

de manière à neutraliser l'acide chlorhydrique libre et celui qui sera libéré par la formation du diazoamidobenzène ; j'ai obtenu alors une précipitation immédiate. J'ai rassemblé le précipité par agitation et j'ai constaté qu'après deux heures, la liqueur-mère ne se troublait plus sensiblement. Par filtration et séchage à basse température, j'ai obtenu ainsi 18 grammes de diazoamidobenzène de couleur jaune clair, fusible à 92°.

L'expérience précédente a été reprise à nouveau trois fois, en remplaçant successivement le bicarbonate de soude par le carbonate neutre, par l'ammoniaque, puis par la soude caustique.

Dans le cas du carbonate de soude, j'ai obtenu 19 grammes de diazoamidobenzène, de couleur jaune, fusible à 90°.

Dans le cas où l'on neutralise par l'ammoniaque, il y a production de 18 grammes de diazoamidé fusible à 88° et coloré en brun.

Enfin, dans le cas où j'ai neutralisé la solution par 2 molécules de soude caustique, j'ai obtenu un précipité brun qui a explosé pendant la dessiccation du produit à l'étuve à 40°. En reprenant à nouveau l'expérience, jai constaté que la majeure partie du précipité était constituée par le sel de sodium de l'hydrate de diazonium

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az - O\,Na \\ \quad\;\; ||| \\ \quad\;\; Az \end{array}$$

Ce précipité explose par le choc ou le frottement.

L'emploi de la potasse caustique m'a donné des résultats identiques.

Le point de fusion du diazoamidobenzène, après de nombreuses cristallisations dans l'alcool étant de 98°, il en résulte que l'emploi du bicarbonate de soude est celui qui convient le mieux pour la neutralisation de la liqueur précédente.

3e Série d'expériences. — Cette série d'expériences a pour but de montrer qu'à une température donnée, le poids de diazoamidobenzène obtenu par l'action du nitrite de sodium sur un sel d'aniline est d'autant plus faible que l'acide du sel est plus fort, et que la vitesse de formation du diazoamidé est d'autant plus faible que l'acide du sel est moins énergique, toutes choses égales d'ailleurs.

J'ai expérimenté sur des solutions de 10 grammes d'aniline dans un litre d'eau, additionnées de divers acides, en proportions suffisantes pour former les sels neutres correspondants, ces acides étant, d'une part, des acides minéraux forts comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ; d'autre part, des acides organiques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide oxalique.

Les solutions ainsi obtenues ont été maintenues à la tem-

pérature de 17 degrés et ont été additionnées de 3 gr. 7 de nitrite de sodium, soit 1 molécule de nitrite pour 2 d'aniline.

Dans chaque cas, il y a eu précipitation de diazoamidobenzène ; j'ai agité chaque essai pour réunir le précipité jusqu'à ce que la liqueur-mère correspondante ne se trouble plus sensiblement.

J'ai noté les temps et filtré les précipités ; ceux-ci ont été lavés et séchés à douce chaleur jusqu'à poids constant.

J'ai trouvé ainsi les résultats suivants :

NATURE DU SEL	DURÉE de la précipitation	POIDS de diazoamidé obtenu
Chlorhydrate d'aniline .	2 heures	4 gr. 46
Sulfate d'aniline	2 —	4 gr. 84
Oxalate d'aniline.	5 —	6 gr. 52
Tartrate d'aniline	5 —	7 gr. 65
Acétate d'aniline.	12 —	8 gr. 687

Après la filtration, j'ai constaté que les liqueurs s'altéraient avec le temps ; elles laissaient dégager de l'azote et fournissaient à la longue des dépôts complexes dont la richesse en diazoamidobenzène était d'autant plus faible que l'acide du sel était plus fort.

C'est ainsi que le filtrat fourni par le chlorhydrate d'aniline devenait complètement noir, dégageait fortement de l'azote et donnait une très forte proportion de phénol qui se rassemblait à la partie supérieure, douze heures après la filtration.

Au contraire, le filtrat de l'acétate d'aniline, abandonné pendant quarante-huit heures, reste jaune clair et fournit un léger précipité de diazoamidé (0 gr. 165), aussi pur que celui de la première filtration.

Les résultats consignés dans le tableau précédent, joints à ceux que j'ai déjà obtenus lorsque l'aniline était combinée à l'acide carbonique, démontrent nettement l'exactitude des

propositions énoncées au début de cette série d'expériences.

4e *Série d'expériences.* — Cette série d'expériences a pour but d'étudier l'emploi des acides minéraux faibles pour la préparation du diazoamidobenzène. J'ai déjà signalé l'emploi du carbonate d'aniline, lequel, malheureusement, donne lieu à une réaction beaucoup trop lente. Parmi les autres sels à acides minéraux faibles, j'en ai retenu un, en raison de sa facilité de préparation et des excellents rendements qu'il donne en diazoamidobenzène.

L'hyposulfite d'aniline, récemment décrit par Wahl[1], traité par le nitrite de sodium, permet d'obtenir des rendements atteignant 90-95 pour 100 en diazoamidobenzène, lorsqu'on opère en solution très concentrée.

L'hyposulfite d'aniline est préparé en versant dans une solution aussi concentrée que possible de chlorhydrate d'aniline, une solution également très concentrée d'une quantité équimoléculaire d'hyposulfite de sodium ; on brasse très énergiquement ; il y a prise en masse. On obtient des cristaux blancs qui sont essorés à la trompe puis séchés sur le plâtre. Il est inutile de les purifier par cristallisation. On prépare ainsi, avec un rendement presque théorique, un corps répondant à la formule

$$(C^6 H^5 - Az H^2)^2 S^2 O^3 H^2$$

3 gr. 67 d'hyposulfite d'aniline cristallisé ont été dissous dans 25 centimètres cubes d'eau à la température ordinaire et traités par un fort excès de nitrite de sodium.

Il y a formation d'un précipité immédiat de diazoamidobenzène qui, après agitation, a été recueilli au bout d'un quart d'heure, séché et pesé.

On obtient ainsi 2 gr. 30 de diazoamidobenzène ; le rendement théorique étant de 2 gr. 4.

La rapidité de la précipitation tient à la concentration de la solution d'hyposulfite d'aniline et à l'emploi d'un très fort excès de nitrite de sodium, conditions qui activent la réaction.

[1] Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 1902, p. 1221.

D'ailleurs, si on opère avec une solution étendue d'hyposulfite d'aniline, la réaction se ralentit, l'acide hyposulfureux mis en liberté s'oxyde au contact de l'air ou de l'oxygène dissous et se transforme en acide sulfurique, acide fort, qui limite la réaction de telle sorte que, dans ce cas particulier, la proportion de diazoamidé formée est d'autant plus faible que la solution est plus étendue ; les temps nécessaires pour atteindre la limite de précipitation du diazoamidé sont évidemment d'autant plus longs que les solutions sont plus étendues.

Les essais suivants démontrent ces faits :

1° 2 gr. 5 d'hyposulfite d'aniline, que j'ai supposé correspondre à 2 molécules, ont été traités par 0 gr. 60 de nitrite de soude, soit, 2 molécules, après dissolution du sel d'aniline successivement dans 50, 500, 1000, 2000 centimètres cubes, d'eau.

On a noté la durée de la précipitation ainsi que les poids de diazoamidé obtenus.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

DILUTION de la liqueur	PCIDS de diazoamidé obtenus	DURÉE de la précipitation
50 cmc.	1 gr. 03	1 h. 40
500 —	0 gr. 874	2 h. 55
1000 —	0 gr. 857	19 h.
2000 —	0 gr. 720	48 h.

2° 2 gr. 5 d'hyposulfite d'aniline, successivement dissous dans 50, 500, 1000, 2000 centimètres cubes d'eau, ont été traités par 1 gr. 20 de nitrite de soude, soit 4 molécules de nitrite pour 2 molécules d'hyposulfite d'aniline, la précipitation a été nettement plus rapide que dans les expériences précédentes ; malgré cela, on a maintenu les réactifs en contact pendant le même temps que ci-dessus avant de procéder à la filtration.

On a obtenu les résultats suivants :

DILUTION de la liqueur	POIDS de diazoamidé obtenus	DURÉE du contact
50 cmc.	1 gr. 35	1 h. 40
500 —	1 gr. 14	2 h. 55
1000 —	1 gr 03	19 h.
2000 —	0 gr. 91	48 h.

Remarque. — Action de la température. — L'action de la température sur la formation du diazoamidobenzène, par action du nitrite de soude sur un sel d'aniline, est très accentuée ; elle peut faire varier la durée de la réaction de trois jours à une demi-heure, suivant que l'on opère à 0° ou à la température de 30°.

Il est bien évident que si l'on part d'un sel neutre d'aniline à acide minéral, l'action de la température activera la décomposition du sel de diazonium qui prend naissance à la faveur de l'acide libéré et le produit obtenu sera d'autant plus impur que la température est plus élevée.

Si, au contraire, on fait réagir 1 molécule de nitrite sur un mélange

1 molécule de chlorhydrate d'aniline
et 1 molécule d'aniline libre,

comme, dans ce cas, il n'y a pas libération d'acide [1], l'action de la température ne modifie pas sensiblement la pureté du produit.

J'ai vérifié ce point, en préparant du diazoamidobenzène à 0, 10, 20, 30°, en employant les proportions de réactifs ci-dessus et j'ai observé que le point de fusion du produit brut obtenu était, dans tous les cas, compris entre 90 et 92° ; mais, alors que la précipitation dure trois jours dans le cas où l'on

[1] L'équation résumant la réaction dans ce cas est, en effet :

$$C^6H^5 - AzH^2HCl + C^6H^5 - AzH^2 + AzO^2Na$$
$$= NaCl + C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + 2H^2O$$

opère à 0°, elle ne dure plus qu'une demi-heure si l'on opère à 30°[1].

IV. Action d'un sel de benzène-diazonium sur l'aniline.

La réaction d'un sel de benzène-diazonium sur l'aniline donne bien du diazoamidobenzène, comme l'indique l'équation :

$$\underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5—Az}—AzO^3 + C^6H^5—AzH^2 = C^6H^5—Az = Az—AzH—C^6H^5 + AzO^3H$$

Là encore, j'ai constaté que la réaction est limitée par l'acide mis en liberté ; celui-ci se combine à l'aniline pour donner le sel correspondant, qui n'est pas susceptible de se copuler comme la base libre avec le sel de diazonium.

Pour obtenir une formation plus abondante de diazoamidobenzène, il est nécessaire, comme nous l'avons indiqué précédemment, de neutraliser l'acide libéré, par addition de bicarbonate de soude, par exemple.

On peut également obtenir des rendements satisfaisants vis-à vis du sel de diazonium en employant un excès d'aniline pour la copulation, et ceci nous explique pourquoi le mode de préparation qui avait été indiqué par Schraube[2] donne des résultats assez satisfaisants.

Schraube préparait d'abord du nitrate de diazonium (1 molécule) par réaction d'une molécule de nitrite de sodium sur un mélange de

1 molécule d'aniline
et de 2 molécules d'acide nitrique,

ce mélange étant dissous dans l'eau à 0°.

[1] Ces expériences ont été faites en diluant les liqueurs de telle sorte que l'on ait une quantité d'aniline totale égale à 10 grammes dans 500 centimètres cubes d'eau.

[2] Schraube, *Berichte*, t. XXX, 1897, p. 1399.

Il versait ensuite la solution de nitrate de diazonium ainsi obtenue sur une solution alcoolique de 2 molécules d'aniline ; l'une de ces molécules entrait en réaction pour donner le diazoamidobenzène, l'autre servait à neutraliser l'acide nitrique mis en liberté.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - AzO^3 + 2\,(C^6H^5 - AzH^2) \end{array}$$

$$= C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + C^6H^5 - AzH^3 - AzO^3$$

La formation du diazoamidobenzène à partir d'un sel de diazonium nécessite le passage de la forme diazonium à la forme isodiazoïque.

Ce passage me semble pouvoir être expliqué de la manière suivante : En présence de l'excès d'aniline, une partie de l'acide du sel de diazonium se porte sur l'aniline-base et il y a libération d'une quantité équivalente d'hydrate de diazonium

$$C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{}}{Az} - OH$$

Par fixation d'une molécule d'eau, l'hydrate de diazonium se transforme alors en nitrite d'aniline

$$C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{\|}}{Az} - OH + H^2O = C^6H^5 - AzH^3 - AzO^2$$

lequel, par le mécanisme que j'ai déjà décrit, fournit l'hydrate isodiazoïque susceptible de se copuler avec l'aniline pour donner le diazoamidobenzène.

B. FORMATION DES DIAZOAMIDÉS A NOYAUX IDENTIQUES A PARTIR DES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE L'ANILINE

L'étude de la formation des diazoamidés à noyaux aromatiques, identiques, à partir des homologues supérieurs de l'ani-

line, est généralement troublée par la formation de l'azoamidé correspondant ; en outre, ces diazoamidés sont moins stables que celui de l'aniline et ils se précipitent souvent sous forme d'huiles difficiles à purifier.

Examinons, par exemple, ce qui se passe dans le cas des toluidines :

1° Nœlting et Witt[1] avaient fait remarquer que la formation du diazoamidotoluol (ortho) n'était possible qu'avec l'orthotoluidine absolument pure, tandis que l'orthotoluidine ordinaire donnait immédiatement l'azoamidé correspondant. Ils n'indiquaient d'ailleurs pas le mode opératoire qu'ils employaient. Fischer et Wimmer[2] ont montré depuis que l'orthodiazoamidotoluol ne pouvait être obtenu qu'au-dessous de — 5°.

2° D'après Nietzki[3], l'action de l'acide nitreux sur une solution alcoolique de métatoluidine fournissait l'azoamidé et non le diazoamidé. Mehner[4] n'a pu obtenir la formation de diazoamidé que par l'action d'une molécule de nitrate de métadiazotoluol solide sur une solution pyridique refroidie d'une molécule de métatoluidine et en précipitant ensuite par l'eau glacée. Il s'est formé une huile goudronneuse de laquelle il a retiré le diazoamidé avec des rendements insignifiants.

3° Dans le cas de la paratoluidine, j'ai constaté que la préparation du diazoamidé s'effectuait avec autant de facilité que pour l'aniline, à cette différence près que la paratoluidine et ses sels sont moins solubles dans l'eau que les composés correspondants de l'aniline.

Griess[5] avait déjà préparé le diazoamidoparatoluol, par action de l'acide nitreux sur une solution éthéro-alcoolique de paratoluidine ; Fischer et Wimmer[6] l'avaient obtenu aussi par action de l'acétate de soude sur une solution aqueuse renfermant :

[1] Nœlting et Witt, *Berichte*, t. XVII, p. 77, 1884.
[2] Fischer et Wimmer, *Berichte*, t. XX, 1887, p. 1581.
[3] Nietzki, *Berichte*, t. X, 1877, p. 1155.
[4] Mehner, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1902, p. 401.
[5] Griess, *Annalen*, t. CXXI, p. 277.
[6] Fischer et Wimmer, *loc. cit.*

2 molécules de paratoluidine ;
3 — d'acide chlorhydrique ;
1 — de nitrite de soude.

Toutes les conclusions auxquelles je suis arrivé dans le cas du diazoamidobenzène sont applicables au paradiazoamidotoluène et l'on peut répéter une série d'expériences identiques à celles que j'ai déjà décrites.

En particulier, j'ai constaté que l'action du nitrite de soude sur un sel de paratoluidine donne lieu à la formation du diazoamidé correspondant et que la réaction est limitée dans chaque cas par l'acide libre qui se trouve dans la solution.

Je citerai seulement les trois expériences suivantes :

J'ai préparé trois liqueurs comprenant :

La première,

10 grammes paratoluidine finement pulvérisée que j'ai supposé correspondre à 2 molécules ;

4 gr. 87 acide chlorhydrique à 22° Baumé, soit 1 molécule ;

500 centimètres cubes d'eau.

La deuxième,

10 grammes paratoluidine (2 molécules) ;

9 gr. 74 acide chlorhydrique à 22° Baumé (2 molécules) ;

500 centimètres cubes d'eau.

La troisième,

10 grammes paratoluidine (2 molécules) ;

19 gr. 48 acide chlorhydrique (4 molécules).

500 centimètres cubes d'eau.

Dans chacune de ces liqueurs, j'ai ajouté 1 molécule de nitrite de soude, soit 13 centimètres cubes environ d'une liqueur de nitrite à 25 pour 100.

J'ai constaté que les liqueurs 1 et 2 précipitent immédiatement du diazoamidobenzène, tandis que la liqueur 3 ne se trouble pas.

La liqueur 3 additionnée de bicarbonate de soude donne immédiatement un précipité qui, filtré et séché pèse 10 gr. 3 et fond à 115°, c'est du diazoamidoparatoluol pur.

Les liqueurs 1 et 2 ont été soumises à l'agitation mécanique pendant trois heures. Au bout de ce temps, la liqueur 2 ne semblait plus se troubler sensiblement, ce qui indiquait que la limite de réaction était atteinte ; filtrée, elle a fourni, après dessiccation, un précipité pesant 5 gr. 5. La liqueur filtrante, additionnée de bicarbonate de soude, donne à nouveau un précipité, lequel, séché, pèse 4 grammes, soit en tout 9 gr. 5.

La liqueur 1, après l'agitation, a été abandonnée pendant quarante-huit heures ; au bout de ce temps, elle a été filtrée, le précipité pesait sec 11 gr. 6.

On voit donc, qu'en raison des proportions variables d'acide, la liqueur 1 fournissait 11 gr. 6 de diazoamidé ; la liqueur 2 n'en donnait que 5 gr. 5, la liqueur 3 n'en donnait pas du tout ; dans les deux derniers cas, la formation du diazoamidé ne pouvait être complétée que par neutralisation de l'acide libre par le bicarbonate de soude.

Le phénomène se passe donc de la même manière que pour l'aniline.

Les diazoamidés de la xylidine ne sont pas décrits. Fischer et Wimmer [1] avaient simplement remarqué et signalé que, « si l'on fait couler une solution de 1 molécule de nitrite de soude dans une solution aqueuse refroidie à — 5° de 2 molécules de xylidine pure [2] dissoute dans 3 molécules d'acide chlorhydrique et si l'on additionne la liqueur d'acétate de soude, il se sépare une huile rouge incristallisable qui fut caractérisée pour du diazoamidoxylol ».

J'ai repris cette préparation en opérant de la même manière :

1° Avec l'orthoxylidine $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (2) \\ Az\,H^2 & (4) \end{cases}$

[1] Fischer et Wimmer, *loc. cit.*

[2] Probablement de la métaxylidine $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (3) \\ Az\,H^2 & (4) \end{cases}$ qui est la plus commune.

2° Avec la métaxylidine $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (3) \\ Az\,H^2 & (4) \end{cases}$

3° Avec la paraxylidine $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ Az\,H^2 & (2) \\ CH^3 & (4) \end{cases}$

Dans le cas de l'orthoxylidine, j'ai obtenu une huile épaisse, noire, goudronneuse, se rassemblant assez rapidement, mais dégageant de l'azote dès que la température s'élève.

Avec la métaxylidine, il y a formation d'une huile jaune rubis, plus stable que la précédente, semblant constituée en grande partie par du diazoamidoxylène; elle se décompose sous l'action des acides étendus en dégageant de l'azote par un très léger chauffage, mais cette huile, abandonnée pendant douze heures à 0°, s'est légèrement épaissie, sans cependant montrer une tendance à la cristallisation.

Dans le cas de la paraxylidine, tout se passe comme avec la métaxylidine et il se sépare une huile rouge incristallisable contenant une assez forte proportion du dérivé diazoamidé, caractérisée au moyen des acides étendus.

En résumé, la formation des diazoamidés à noyaux aromatiques identiques avec les homologues supérieurs de l'aniline conduit à des corps moins stables que le diazoamidobenzène, sauf pour la paratoluidine; ils ont une tendance d'autant plus accentuée à se précipiter sous forme d'huile qu'ils sont plus substitués; en même temps, leur formation est généralement accompagnée de la formation de quantités variables de l'azoamidé correspondant.

C. FORMATION DES DIAZOAMIDÉS A NOYAUX IDENTIQUES A PARTIR DES AMINES SUBSTITUÉES (ANILINE ET SES HOMOLOGUES)

On a préparé un très grand nombre de diazoamidés à noyaux identiques à partir des amines substituées par le chlore, le brome, l'iode, le groupement AzO^2, etc.

La préparation de ces corps ne présente rien de particulier, si ce n'est la difficile solubilité des sels des amines correspondantes dans l'eau ; ils sont solides et beaucoup plus stables que les diazoamidés fournis par les amines non substituées qui leur correspondent.

En raison de l'insolubilité dans l'eau des sels d'amines substituées dans le noyau, on prépare les diazoamidés correspondants, soit par action directe de l'acide nitreux sur l'amine en solution alcoolique, soit par l'action du nitrite de soude sur une dissolution de l'amine dans un grand excès d'acide acétique.

Pour suivre la marche de la réaction dans ce dernier cas, j'ai étudié la préparation du diazoamidé correspondant à la nitrotoluidine 1.2.5, non encore décrit.

Dinitro 5,5'. diazoamido 2.2'. toluol.

$$C^6H^3 \begin{cases} (1)\ CH^3 \\ (2)\ Az = Az - AzH\ (2) \\ (5)\ AzO^2 \end{cases} \quad \begin{matrix} CH^3\ (1) \\ \\ AzO^2\ (5) \end{matrix} \Big\rangle C^6H^3$$

J'ai d'abord vérifié que la préparation de ce corps par dissolution de l'amine dans l'acide chlorhydrique et addition de nitrite de soude était impossible à réaliser, car la quantité d'acide nécessaire à la dissolution était tellement considérable que l'addition de nitrite de soude déterminait un dégagement rapide de vapeurs nitreuses avec une formation insignifiante de diazoamidé.

Avec l'acide acétique, j'ai obtenu de meilleurs résultats.

J'ai pris :

10 gr. de nitroorthotoluidine $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ Az\,H^2 & (2) \\ Az\,O^2 & (5) \end{cases}$ cristallisée pure.

J'ai broyé l'amine avec 150 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable dans un mortier de porcelaine, il y a dissolution partielle ; j'ai fait tomber la masse dans un becherglass, rincé avec 50 centimètres cubes d'acide acétique et activé la dissolution par chauffage.

J'ai refroidi par addition de quelques morceaux de glace et j'ai ajouté, peu à peu, la solution de nitrite dans un peu d'eau, en agitant. Le liquide se colore successivement en jaune verdâtre, jaune rougeâtre, puis en jaune franc ; en même temps, des flocons commencent à prendre naissance peu à peu dans la liqueur, mais leur formation est excessivement lente et le dépôt obtenu en deux heures est presque nul.

Pour activer le dépôt du diazoamidé, il suffit simplement de diminuer la concentration de l'acide par addition d'eau ; l'importance du dépôt qui se produit dans un temps donné est, d'ailleurs, d'autant plus grande, que la quantité d'eau ajoutée est plus considérable. En raison du grand excès d'acide, la précipitation dans son ensemble est lente.

Le corps ainsi obtenu est de couleur jaune, il a été purifié par cristallisation dans l'acétone. Il se présente alors sous forme de cristaux jaune d'or fondant vers 237-238°, il est très peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus dans l'alcool chaud, insoluble dans la ligroïne. Il se dissout dans le chloroforme, ou mieux, dans l'acétone à chaud.

Chauffé avec les acides étendus, il se décompose avec dégagement de l'azote diazoïque, en donnant naissance à un nitrocrésol

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ Az\,O^2 & (5) \end{cases}$$

Je dois signaler cependant que, d'une manière générale, les

dérivés nitrés des amines aromatiques fournissent des diazoamidés assez résistants à l'action des acides ; ceci nous explique pourquoi la préparation de ces corps est possible, en présence d'un pareil excès d'acide.

On voit donc que le mécanisme que j'ai signalé pour le diazoamidobenzène doit encore être applicable dans ce cas ; l'acide libre limite l'hydrolyse de l'acétate de nitrotoluidine et, conséquemment, la formation du diazoamidé, qui est intimement liée au premier phénomène ; pour obtenir une précipitation notable, il est nécessaire d'additionner la liqueur d'eau, de manière à favoriser la dissociation hydrolytique du sel.

Analyse du dinitrodiazoamidotoluol $C^{14} H^{13} O^4 Az^5$.

Substance = 0.1386
Azote = 26 cmc.7 ; pression 748.3 ; température 16°.
Azote o/o = 22.1
Théorie = 22.22

Formation des diazoamidés à noyaux identiques sulfonés. — Il n'a été décrit jusqu'à présent que le sel de baryum du diazoamidobenzolparadisulfanique. Ce corps a été obtenu par SCHRAUBE et FRITSCH[1], incidemment, par l'action de la paratoluidine sur une solution alcaline d'acide diazosulfanilique ; dans ces conditions, le groupement diazoïque émigre en partie de l'acide sulfanilique sur la paratoluidine, conformément à l'équation :

$$C^6 H^4 \left\langle \begin{matrix} {}^{(1)}Az \\ {}_{(4)}SO^3 \end{matrix} \right\rangle Az + C^6 H^4 \left\langle \begin{matrix} {}^{(1)}CH^3 \\ {}_{(4)}Az\,H^2 \end{matrix} \right. + H^2O$$

$$= C^6 H^4 \left\langle \begin{matrix} {}^{(1)}Az\,H^2 \\ {}_{(4)}SO^3 H \end{matrix} \right. + C^6 H^4 \left\langle \begin{matrix} {}^{(1)}Az = Az - OH \\ {}_{(4)}CH^3 \end{matrix} \right.$$

L'acide parasulfanilique ainsi régénéré se combine alors à

[1] Schraube et Fritsch, *Berichte*, 1896, t, XXIX, p. 292.

une molécule d'acide diazosulfanilique, pour donner le sel alcalin du composé diazoamidé correspondant :

$$\begin{array}{lcr} C^6H^4 \overset{(1)}{—} Az = Az - AzH \overset{(1)}{—} C^6H^4 \\ (4)\,| \qquad\qquad\qquad\qquad |\,(4) \\ SO^3Na \qquad\qquad\qquad SO^3Na \end{array}$$

dont Schraube et Fritsch ont préparé et analysé le sel de baryum.

Les amines aromatiques sulfonées se distinguent nettement des amines substituées par Cl, Br, I, AzO^2, par ce fait qu'elles se dissolvent très facilement dans les solutions alcalines, par suite de la présence des groupements solubilisants SO^3Na et SO^3K, c'est pourquoi je me suis proposé de préparer les diazoamidés à noyaux identiques qui leur correspondent.

Diazoamidobenzol ortho, méta et paradisulfonés.

$$\begin{array}{lcr} C^6H^4 — Az = Az — AzH — C^6H^4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ SO^3H \qquad\qquad\qquad SO^3H \end{array}$$

Contrairement à ce qui se passe pour la toluidine où la position du groupement substitué (CH^3) influe sur la facilité d'obtention du diazoamidé, j'ai reconnu que les trois dérivés ortho, méta et para disulfonés s'obtenaient presque aussi facilement les uns que les autres en employant le mode opératoire suivant :

On dissout 5 grammes d'aniline sulfonée que l'on suppose représenter 2 molécules, dans

50 cmc. d'eau, contenant

1 gr.6 carbonate de soude, soit 1 molécule.

Il y a formation du dérivé sodé soluble :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 — AzH^2 \\ | \\ SO^3Na \end{array}$$

Après dissolution, on ajoute 1 gramme nitrite de soude (1 molécule) et

0 gr. 75 acide sulfurique (1/2 molécule).

Il y a formation de diazoamidobenzène disulfonate de sodium, lequel, dans les trois cas, est extrêmement soluble dans l'eau ; d'autre part, en raison de la quantité d'acide sulfurique employée, il n'y a pas formation d'acide sulfurique libre, comme l'indique l'équation :

$$2\,\underset{\displaystyle SO^3\,Na}{\underset{|}{C^6\,H^4}} - Az\,H^2 + Az\,O^2\,Na + \frac{1}{2}SO^4\,H^2$$

$$= \underset{\displaystyle SO^3\,Na}{\underset{|}{C^6\,H^4}} - Az = Az - Az\,H - \underset{\displaystyle SO^3\,Na}{\underset{|}{C^6\,H^4}} + \frac{1}{2}SO^4\,Na^2 + 2\,H^2\,O$$

J'ai précipité le diazoamidé de la solution en refroidissant et saturant celle-ci de chlorure d'ammonium, il y a formation d'un précipité cristallin jaune verdâtre avec le dérivé ortho, jaune franc avec les dérivés méta et para.

Pour les purifier et les débarrasser du chlorure d'ammonium qui les souille, je les ai dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool à 95°, j'ai filtré et précipité à nouveau par l'éther.

Les précipités ont été filtrés rapidement et séchés sur une brique de plâtre légèrement chauffée, de manière à éviter le plus possible l'absorption d'humidité.

J'ai obtenu ainsi des produits pulvérulents, très hygrométriques, très solubles dans l'eau ; leurs solutions aqueuses précipitent par le chlorure de baryum en donnant naissance à un sel barytique peu soluble

$$\begin{array}{ccccccc} C^6\,H^4 & - & Az = Az & - & Az\,H & - & C^6\,H^4 \\ | & & & & & & | \\ SO^3 & - & & Ba & & - & SO^3 \end{array}$$

Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce travail, ils réagissent sur la poudre de cuivre pour donner un dérivé cuivreux soluble dans l'eau en rouge et répondant à la formule

$$\begin{array}{lllll} C^6\,H^4 & - Az = Az & - & Az & - C^6\,H^4 \\ | & & & | & \quad | \\ SO^3\,Na & & & Cu & \quad SO^3\,Na \\ & & & | & \\ SO^3\,Na & & & Cu & \quad SO^3\,Na \\ | & & & | & \quad | \\ C^6\,H^4 & - Az = Az & - & Az & - C^6\,H^4 \end{array}$$

La solution aqueuse du dérivé cuivreux précipité d'ailleurs en rouge par le chlorure de baryum pour donner :

$$
\begin{array}{ccccccccc}
SO^3 & - & & Ba & & - & & & SO^3 \\
| & & & & & & & & | \\
C^6H^4 & - & Az & = & Az & - & Az & - & C^6H^4 \\
 & & & & & & | & & \\
 & & & & & & Cu & & \\
 & & & & & & | & & \\
 & & & & & & Cu & & \\
 & & & & & & | & & \\
C^6H^4 & - & Az & = & Az & - & Az & - & C^6H^4 \\
| & & & & & & & & | \\
SO^3 & - & & Ba & & - & & & SO^3
\end{array}
$$

Les sels de sodium du diazoamidobenzène ortho, méta et parasulfoniques présentent bien les caractères des diazoamidés ; ils se décomposent sous l'influence des acides étendus par une légère élévation de température.

Analyses. — J'ai soumis à l'analyse les trois sels de baryum des dérivés ortho, méta et para diazoamidobenzène-sulfoniques.

J'ai remarqué que la dessiccation de ces produits jusqu'à poids constant est très pénible et nécessite un séjour de quarante-huit heures à l'étuve à air chaud. Les produits ainsi séchés ne doivent pas être conservés longtemps avant la pesée, car ils sont très hygrométriques.

Le dosage de baryum a été fait en chauffant doucement, dans un creuset de platine, un poids déterminé de substance avec de l'acide sulfurique étendu ; lorsque le dégagement de l'azote diazoïque cesse, on calcine jusqu'à ce que l'on ait un résidu parfaitement blanc, de poids constant.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Diazoamidobenzolparadisulfonate de baryum $C^{12}H^9Az^3S^2O^6Ba$.

Dosage du baryum

Substance	= 0,2450
SO^4Ba	= 0,1166
Ba o/o	= 27,98
Ba théorique	= 27,845

Dosage d'azote

Substance = 0,256
Azote = 18 cmc. 3; pression 746 ; température 11°.
Azote o/o = 8,37
Azote théorique = 8,53

Diazoamidobenzolmétadisulfonate de baryum.

Dosage du baryum	I	II
Substance	= 0,2537	0,2242
SO^4Ba	= 0,1232	0,1089
Ba o/o	= 28,548	28,560

Dosage d'azote

Substance = 0,258
Azote = 18 cmc.4; pression 744; température 10°.
Azote o/o = 8,359

Diazoamidobenzolorthodisulfonate de baryum.

Dosage du baryum

Substance = 0,4549
SO^4Ba = 0,2185
Ba o/o = 28, 25

Dosage de l'azote

Substance = 0,304
Azote = 22 cmc., pression 746; température 11°.
Azote o/o = 8,47

Orthodiazoamidotoluolparadisulfoné.

$$C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} (1)\ CH^3 \\ (2)\ Az = Az - Az\,H\ (2) \\ (4)\ SO^3H \end{matrix} \right. \qquad \left. \begin{matrix} CH^3\ (1) \\ \\ SO^3H\ (4) \end{matrix} \right\rangle C^6H^3$$

J'ai vérifié que le mode de préparation et de purification

indiqué plus haut s'appliquait encore dans le cas d'une toluidine sulfonée.

J'ai pris comme exemple l'orthotoluidine parasulfonique (Badische).

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^3 - Az\,H^2 \\ | \\ SO^3\,H \end{array}$$

J'ai traité, en opérant comme précédemment :

20 grammes du sel de sodium de l'acide orthotoluidine parasulfonique,
3 gr. 66 nitrite de soude,
2 gr. 62 acide sulfurique,
180 centimètres cubes d'eau.

J'ai obtenu un liquide limpide, jaunâtre, que j'ai saturé de chlorure d'ammonium ; il y a eu précipitation lente du sel de sodium du diazoamidotoluolparadisulfoné

$$\begin{array}{ccccc} Na\,SO^3 \overset{(4)}{—} C^6\,H^3 \overset{(2)}{—} Az = Az — Az\,H \overset{(2)}{—} C^6\,H^3 \overset{(4)}{—} SO^3\,Na \\ \quad\quad |(1) \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |(1) \\ \quad\quad CH^3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH^3 \end{array}$$

Je l'ai purifié par dissolution dans l'alcool, filtration et précipitation par l'éther.

Ce dérivé sodique est de couleur jaune, soluble dans l'eau, très hygrométrique, décomposable par les acides étendus avec dégagement de l'azote diazoïque.

Sa solution aqueuse, traitée par le chlorure de baryum, fournit un dérivé barytique peu soluble, répondant à la formule :

$$\begin{array}{ccccc} CH^3 & & & & CH^3 \\ | & & & & | \\ C^6\,H^3 & — Az = Az — & & Az\,H — & C^6\,H^3 \\ | & & & & | \\ SO^3 & — & Ba & — & SO^3 \end{array}$$

dont la dessiccation en vue de l'analyse est aussi pénible que celle des dérivés des anilines sulfonées.

Analyse du dérivé barytique $C^{14} H^{13} Az^3 S^2 O^6 Ba$.

1er dosage de Ba :	Substance	= 0,255	Théorie pour la formule ci-dessus Ba o/o = 26,34
	SO^4Ba	= 0,1144	
	Ba o/o	= 26,37	
2e dosage de Ba :	Substance	= 0,302	
	SO^4Ba	= 0,135	
	Ba o/o	= 26,28	

Dosage d'azote

Substance = 0,254
Azote = 17 centimètres cubes; pression 744; température 9°.
Azote o/o = 7,88
Azote théorique = 8,07.

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS MÉTALLIQUES

DES DIAZOAMIDÉS

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS MÉTALLIQUES DES DIAZOAMIDÉS

I. GÉNÉRALITÉS PRÉLIMINAIRES

L'hydrogène du groupement — (AzH) — des dérivés diazoamidés possède un caractère acide très accentué, analogue à celu de l'hydrogène des groupements — CH^2 — des éthers maloniques et de l'éther acétylacétique.

Ce caractère lui est communiqué par le voisinage du groupement isodiazoïque, attendu que dans les isomères azoamidés qui leur correspondent:

$$R - Az = Az - R' - Az\,H^2$$

le groupement $Az\,H^2$ est beaucoup moins actif.

De même que pour les éthers maloniques et acétylacétiques, l'hydrogène acide des diazoamidés est substituable par des métaux. L'on n'avait étudié jusqu'à présent qu'un nombre très restreint de ces dérivés métalliques, c'est ainsi, par exemple, que pour le diazoamidobenzène, l'on n'avait signalé que le dérivé sodé [1] et le dérivé argentique [2] :

$$C^6\,H^5 - Az = Az - \underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{Az}} - C^6\,H^5$$

$$C^6\,H^5 - Az = Az - \underset{\displaystyle Ag}{\underset{|}{Az}} - C^6\,H^5$$

[1] Beckh et Tafel, *Berichte*, 1894, t, XXVII, p. 2315.

[2] Griess, *Liebig's Annalen*, t. CXXXVII, p. 53.

Je me suis proposé d'approfondir l'étude de ces dérivés et, en particulier, de chercher à reproduire quelques-unes des nombreuses combinaisons métalliques de l'ammoniaque et des amines, spécialement celles du cuivre et du mercure.

D'après les résultats que j'ai obtenus, les combinaisons métalliques des diazoamidés peuvent se ramener à trois types distincts :

1° Celles dans lesquelles le métal est simplement substitué à l'hydrogène du groupement AzH; c'est ainsi que j'ai obtenu les dérivés suivants :

$$\begin{array}{rcl}
C^6H^5 - Az = Az - & Az & - C^6H^5 \\
& | & \\
& Cu & \\
& | & \\
& Cu & \\
& | & \\
C^6H^5 - Az = Az - & Az & - C^6H^5
\end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
C^6H^5 - Az = Az - & Az & - C^6H^5 \\
& | & \\
& Hg & \\
& | & \\
C^6H^5 - Az = Az - & Az & - C^6H^5
\end{array}$$

2° Les combinaisons dans lesquelles il y a formation d'un composé d'addition entre le diazoamidé et un sel métallique, tels sont :

$$(C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5)^2\,Cu^2Cl^2$$
$$(C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5)^2\,HgCl^2$$

3° Les combinaisons mixtes, dérivant des deux types précédents, et parmi lesquelles je rangerai le composé:

$$\begin{array}{rcl}
C^6H^5 - Az = Az - & Az & - C^6H^5 \\
& | & \\
& Mg - I &
\end{array}$$

Je ferai remarquer immédiatement que ces trois types de combinaisons existaient pour l'ammoniac et l'aniline; on a déjà décrit, en effet, les combinaisons suivantes :

1°	Az<K, H, H	(1)	C^6H^5 — Az H, C^6H^5 — Az H > Zn	(2)
2°	$(AzH^3)^2 Cu^2 Br^2$	(3)	$(C^6H^5 — AzH^2)^2 Cu^2Cl^2$	(5)
	$(AzH^3)^2 Hg Cl^2$	(4)	$(C^6H^5 — AzH^2)^2 Hg Cl^2$	(6)
3°	Az = H^2 / | / Hg — Cl	(7)	C^6H^5 — Az H / | / Hg — Cl	(9)
	Az = H^2 / | / Mg — I (Meunier)	(8)	C^6H^5 — Az H / | / Mg I (Meunier)	(10)

La substitution de l'hydrogène par les métaux est beaucoup plus facile dans le groupement AzH des diazoamidés que dans les groupements AzH^3 de l'ammoniac et AzH^2 de l'aniline, c'est ainsi que nous verrons plus loin que la poudre de cuivre déplace l'hydrogène du groupement AzH à froid, tandis que, dans les mêmes conditions, elle n'agit pas sur AzH^3 et C^6H^5-AzH^2. On avait décrit pour l'aniline un autre type de combinaisons correspondant aux formules :

$$2\,(C^6H^5 — AzH^2\,HCl)\,Cu^2Cl^2 \quad (11)$$
$$2\,(C^6H^5 — AzH^2\,HCl)\,CuCl^2 \quad (12)$$

Ces corps constituent des chlorures doubles qu'il n'est pas possible d'obtenir avec les diazoamidés, attendu que le chlorhydrate de diazoamidobenzène, par exemple, ne présente aucune stabilité et se décompose rapidement :

[1] Dammer, *Handbuch d. anor. Chem.*, t. II, p. 68.
[2] Frankland, *Jahr. u. d. Forts Chem.*, 1857, p. 419.
[3] Dammer, *loc. cit.*, t. IV, p. 584.
[4] Pesci, *Zeitsch. anorg. Chem.*, t. XXI, p. 361.
[5] Saglier, *Comptes Rendus*, t. CVI, p. 1422.
[6] André, *Berichte*, 1891, t. XXIV, p. 552.
[7] Hofmann et Marburg, *Berichte*, 1897, t. XXX, p. 2019.
[8] Meunier, *Bul. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 314.
[9] Foster, *Liebig's Annalen*, t. CLXXV. p. 30.
[10] Meunier, *loc. cit.*
[11] Saglier, *loc. cit.*
[12] Destrem, *Bul. Soc. chim.*, 1878, t. XXX, p. 482.

$$C^6 H^5 - Az = Az - Az H - C^6 H^5 + H Cl$$
$$= C^6 H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl + C^6 H^5 - Az H^2$$

Je décrirai successivement chacune des combinaisons rentrant dans les trois classes précédemment signalées.

Première classe

Dérivés métalliques de substitution.

Dérivé cuivreux du diazoamidobenzène

$$\begin{array}{c} C^6 H^5 - Az = Az - Az - C^6 H^5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad Cu \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad Cu \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C^6 H^5 - Az = Az - Az - C^6 H^5 \end{array}$$

1° *Préparation à partir du métal.* — J'ai reconnu que la poudre de cuivre peut déplacer directement l'hydrogène du groupement AzH des diazoamidés, en donnant naissance à un dérivé cuivreux[1].

Pour mettre ce fait en évidence dans le cas du diazoamidobenzène, on opère de la manière suivante :

A une solution très concentrée de diazoamidobenzène dans l'alcool, on ajoute de la poudre de cuivre fraîchement préparée par précipitation d'une solution de sulfate de cuivre au moyen de la poudre de zinc. On soumet le tout à l'agitation mécanique pendant douze heures; on laisse reposer et on décante la liqueur claire. On obtient ainsi un résidu de couleur jaune brun, qui est lavé à l'alcool pour éliminer le diazoamidé non combiné.

La masse restante, qui contient de la poudre de cuivre en

[1] Meunier et Rigot, *Bul. Soc. chim.*, 1900, t. XXIII, p. 103.

excès, est épuisée au benzène bouillant, qui dissout la combinaison métallique.

La solution benzénique est évaporée à sec et le résidu est purifié par cristallisations répétées dans le benzène bouillant.

On obtient ainsi de petits cristaux feutrés, de couleur jaune brun, solubles dans le benzène surtout à chaud, dans le bibromure d'éthylène; insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne. Ils fondent en se décomposant vers 270°. L'acide nitrique les décompose à la température ordinaire avec explosion et incandescence.

La constitution de ce composé peut être exprimée par la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az = Az - \underset{|}{Az} - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad Cu \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Cu \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \end{array}$$

en effet :

1° La solution benzénique de la combinaison métallique, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, lentement et sans excès, m'a fourni un précipité noir de sulfure cuivreux, tandis que la solution filtrée et évaporée lentement abandonnait des cristaux de diazoamidobenzène, caractérisés par leur point de fusion [1].

2° L'analyse m'a d'ailleurs fourni les résultats suivants :

	Théorie pour $(C^{12}H^{10}Az^3)\,{}^2Cu^2$	Trouvé I	Trouvé II
Carbone	55.49	55.43	
Hydrogène. . . .	3.84	3.95	
Azote.	16.18	16.46	16.30
Cuivre	24.47	23.7	23.63

[1] Il faut avoir soin de ne pas faire passer un trop grand excès d'hydrogène sulfuré, car, dans ce cas, le diazoamidobenzène régénéré est réduit par H^2S et transformé en un mélange de phénylhydrazine et d'aniline.

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + 2\,H^2$$
$$= C^6H^5 - AzH - AzH^2 + C^6H^5 - AzH^2$$

I. Carbone et hydrogène :

Substance = 0.3126 CO^2 = 0.6358 H^2O = 0.1111.

II. Azote.

Substance = 0.2366	Az = 33^{cc},6	pression 743	température	12°
— 0.587	Az = 82^{cc},4	» 748	»	12^e

III. Cuivre.

Substance = 0,3898 Cu = 0.0924

— 0,1286 Cu = 0.0304

Les dosages du cuivre ont été effectués de la manière suivante : la substance pesée a été introduite dans le creuset de platine de l'appareil Riche, puis additionnée d'acide acétique étendu et chauffée vers 60° jusqu'à complète dissolution et complet dégagement de l'azote diazoïque. La solution ainsi obtenue est électrolysée en prenant le creuset comme cathode et le panier comme anode. Il se dépose à la cathode un dépôt de cuivre partiellement altéré. Lorsqu'il ne reste plus de cuivre dans la solution, on lave la cathode à l'eau par siphonage, sans interrompre le courant; lorsque le lavage est terminé, on remplit le creuset d'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on renverse le sens du courant. Il se dépose alors sur le panier un dépôt de cuivre pur qui est lavé et séché en prenant les précautions ordinaires.

L'intensité du courant, dans la première électrolyse, doit être augmentée vers la fin, en raison des difficultés que l'on éprouve à déposer les dernières portions de cuivre contenues dans la solution; c'est ce qui explique pourquoi les résultats que j'ai obtenus sont un peu faibles.

J'ai essayé également de doser le cuivre à l'état de sulfure cuivreux par précipitation de la solution benzénique par l'hydrogène sulfuré. J'ai obtenu alors des résultats un peu supérieurs à la théorie :

Substance = 0.8526

Cu^2S = 0.2762

Cu 0/0 = 25.87

3° Pour vérifier que j'avais bien un dérivé métallique du diazoamidobenzène et non de l'azoamidobenzène isomère, qui aurait pu être fourni par la transposition du premier, je me suis proposé de doser l'azote diazoïque dans le composé cuivreux.

J'ai employé pour cela un tube à essai à soudure latérale, fermé par un bouchon traversé par un petit tube à brome, rempli d'acide acétique. J'ai introduit dans le tube à essai un poids déterminé de substance, puis, après avoir mis la tubulure latérale en communication avec l'appareil employé pour recueillir l'azote dans les dosages volumétriques, j'ai fait passer un courant d'anhydride carbonique jusqu'à disparition complète de l'air qui remplissait l'appareil. J'ai laissé tomber l'acide acétique sur la combinaison cuivreuse et, après avoir fermé le robinet du tube à brome, j'ai chauffé légèrement pour déterminer la décomposition et le départ de l'azote diazoïque. En même temps, j'ai fait passer de nouveau le courant de CO^2, de manière à entraîner cet azote, qui a été recueilli, lavé et mesuré à la manière ordinaire.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Substance = 0.4744
Azote = 46 cmc; pression 745; température 12°
Azote $^0/_0$ = 11.29.

ce qui correspond assez sensiblement aux 2/3 de l'azote total.

Remarque. — On sait que Gattermann[1], a montré que si l'on faisait réagir la poudre de cuivre sur un sel de diazonium, le chlorure par exemple, il y avait départ de l'azote diazoïque et fixation du résidu acide Cl sur le noyau :

$$C^6H^5 - \underset{\overset{|||}{Az}}{Az} - Cl = Az^2 + C^6H^5 - Cl$$

Les diazoamidés étant à structure isodiazoïque, il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la poudre de cuivre ne détermine pas le

[1] Gattermann, *Berichte*, 1890, t. XXIII, p. 1218; 1892, t. XXV, p. 1074.

départ de l'azote doublement lié; mais, si l'on fait intervenir un corps susceptible de faire réapparaître la forme diazonium, la poudre de cuivre détermine immédiatement le départ de l'azote.

J'ai démontré ce fait par les expériences suivantes :

1° On émulsionne de la poudre de cuivre dans une solution benzénique de diazoamidobenzène, on constate qu'il n'y a pas de dégagement gazeux ; mais, si l'on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec, on remarque immédiatement que l'azote est éliminé, et ceci conformément aux équations suivantes :

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + 2HCl$$

$$= \underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5 - Az} - Cl + C^6H^5 - AzH^2HCl$$

$$\underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5 - Az} - Cl = C^6H^5Cl + Az^2 \text{ (action de la poudre de cuivre)}$$

On constate en effet facilement qu'il y a précipitation de chlorhydrate d'aniline et, en outre, la liqueur renferme de la benzine monochlorée.

2° On ajoute 1 molécule de chlorure de benzoïle à une solution benzénique froide de diazoamidobenzène, on constate qu'il y a apparition d'un précipité, sans dégagement gazeux ; si l'on introduit alors, dans la solution, de la poudre de cuivre bien sèche, il y a départ de l'azote diazoïque, puis la liqueur se prend en masse, par suite d'une cristallisation abondante.

Les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'éther, se présentent sous forme de paillettes fusibles vers 159-160; c'est le benzoïlanilide $AzH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ CO-C^6H^5\end{array}\right.$

La réaction peut être exprimée de la manière suivante :

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + C^6H^5 - COCl$$

$$= \underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5 - Az} - Cl + AzH\left\langle\begin{array}{l}C^6H^5\\ CO - C^6H^5\end{array}\right.$$

$$\underset{\underset{Az}{|||}}{C^6H^5 - Az} - Cl = C^6H^5Cl + Az^2 \text{ (action de la poudre de cuivre)}$$

Analyse des cristaux :
Substance = 0.5706
Azote = 36 cmc; pression 755.2; température 17°
Azote °/₀ = 7.17
Azote théorique = 7.11

2° *A partir de l'oxyde cuivreux.* — L'oxyde cuivreux sec, préparé par la liqueur de Fehling et le glucose, est traité à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, par une solution benzénique de diazoamidobenzène.

Après une heure de chauffage, on filtre, on évapore la liqueur à sec; le résidu est lavé à l'alcool pour éliminer le diazoamidobenzène non combiné, puis purifié par cristallisation dans le benzène bouillant.

3° *A partir du chlorure cuivreux.* — Le procédé le plus pratique pour obtenir le dérivé cuivreux du diazoamidobenzène consiste à faire réagir une solution ammoniacale de chlorure cuivreux sur une solution alcoolique chaude de diazoamidé. On obtient immédiatement un précipité de couleur jaune orangé que l'on fait cristalliser dans la benzine.

La couleur du dérivé cuivreux semble varier suivant son mode de préparation; c'est ainsi que le premier procédé donne un produit jaune brun, tandis que le troisième donne un corps jaune orangé. La cristallisation dans le bibromure d'éthylène fournit des cristaux rouge vif.

Dérivés cuivreux du diazoamidobenzène diparasulfonate de sodium et de baryum.

$$
\begin{array}{ccccc}
SO^3Na & & & & NaSO^3 \\
{}^{(4)}| & & & & | \\
C^6H^4 - & Az = & Az - & Az - & C^6H^4 \\
{}^{(1)} & & & | & \\
 & & & Cu & \\
 & & & | & \\
 & & & Cu & \\
 & & & | & \\
C^6H^4 - & Az = & Az - & Az - & C^6H^4 \\
| & & & & | \\
SO^3Na & & & & NaSO^3
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ccccc}
SO^3 & \text{———} & \text{———} & Ba \text{——} & SO^3 \\
{}^{(4)}| & & & & | \\
C^6H^4 - & Az = & Az - & Az - & C^6H^4 \\
{}^{(1)} & & & | & \\
 & & & Cu & \\
 & & & | & \\
 & & & Cu & \\
 & & & | & \\
C^6H^4 - & Az = & Az - & Az - & C^6H^4 \\
| & & & & | \\
SO^3 \text{——} & Ba & \text{———} & \text{———} & SO^3
\end{array}
$$

J'ai recherché si la poudre de cuivre réagissait également sur les composés diazoamidés substitués dans le noyau aromatique. Mes essais ont porté sur le diazoamidobenzène diparasulfonate de sodium et sur le diparanitrodiazoamidobenzène.

J'ai préparé le premier des ces deux corps en me conformant aux indications que j'ai indiquées dans la première partie et j'ai additionné sa solution aqueuse de poudre de cuivre ; j'ai constaté immédiatement que celle-ci se recouvrait d'un précipité rouge brun qui se dissolvait ensuite dans l'eau.

Après un contact de plusieurs jours, activé par des agitations, j'ai filtré la liqueur et je l'ai évaporée à sec. J'ai ainsi obtenu une poudre amorphe, rouge, dont la dissolution dans l'eau, de couleur jaune orangé, précipité du sulfure cuivreux par l'action de l'hydrogène sulfuré, est décomposée par l'acide acétique ou chlorhydrique étendu, avec dégagement de l'azote diazoïque.

La solution aqueuse du dérivé cuivreux, traitée par le chlorure de baryum, fournit immédiatement un précipité rouge brun du dérivé cuivreux du diazoamidobenzène diparasulfonate de baryum.

Analyse — J'ai dosé le baryum et le cuivre dans ce dernier composé. Pour cela, un poids déterminé de substance était traité à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que le précipité de sulfate de baryte qui se forme soit bien blanc. Ce dernier corps était séparé par filtration et pesé comme d'ordinaire ; dans la liqueur filtrée, on précipitait le cuivre par l'hydrogène sulfuré, en se conformant aux indications usuelles.

La dessiccation de ce produit en vue de l'analyse a été très pénible, comme je l'avais déjà signalé dans la première partie :

Substance = 0.708		
SO^4Ba = 0.2790		Ba o/o = 23.183
CuS = 0.122		Cu o/o = 11.457

Théorie pour la formule :

$$C^{24}H^{16}Az^6S^4O^{12}Ba^2Cu^2 : \text{Ba o/o} = 24.70$$
$$\text{Cu o/o} = 11.45$$

Pour arriver à de bons résultats, il est nécessaire de prolonger longtemps l'attaque à l'acide sulfurique, afin que le cuivre soit entièrement dissous à l'état de sel cuivrique.

Dérivé cuivreux du paradinitrodiazoamidobenzène.

$$\begin{array}{c} Az\,O^2 \underset{(4)}{-} C^6H^4 \underset{(1)}{-} Az = Az - \underset{\substack{|\\ Cu\\ |\\ Cu\\ |}}{Az} \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} Az\,O^2 \\ Az\,O^2 - C^6H^4 - Az = Az - Az - C^6H^4 - Az\,O^2 \end{array}$$

J'ai préparé le paradinitrodiazoamidobenzène par action du nitrite de soude sur une solution chlorhydrique étendue de paranitraniline [1].

Dissous dans l'alcool, ce composé réagit également sur la poudre de cuivre ; la liqueur se décolore et il se dépose un précipité autour de la poudre de cuivre.

Malheureusement, je n'ai pu trouver un seul dissolvant de ce précipité, pour me permettre de le débarrasser de la poudre de cuivre en excès et de l'analyser.

Néanmoins, il est très probable que l'on peut lui attribuer la formule ci-dessus.

Par action d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux sur une émulsion alcoolique chaude de paradinitrodiazoamidobenzène, on obtient formation d'un précipité, mais celui-ci est formé d'un mélange de diazoamidé, de son dérivé cuivreux et de chlorure cuivreux précipité par l'alcool de sa solution ammoniacale. Je n'ai pu réussir à le purifier convenablement.

Dérivé cuivreux du paradiazoamidotoluol.

$$\begin{array}{c} C\,H^3 \underset{(4)}{-} C^6H^4 \underset{(1)}{-} Az = Az - \underset{\substack{|\\ Cu\\ |\\ Cu\\ |}}{Az} \underset{(1)}{-} C^6H^4 \underset{(4)}{-} C\,H^3 \\ C\,H^3 - C^6H^4 - Az = Az - Az - C^6H^4 - C\,H^3 \end{array}$$

[1] Meldola et Streatfield, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1886, t. LI, p. 426.

Je l'ai obtenu, d'une part, par action prolongée de la poudre de cuivre sur une solution alcoolique de paradiazoamidotoluène ; d'autre part, par l'action d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux sur une solution alcoolique de paradiazoamidotoluène.

Dans ce dernier cas, il s'est formé un précipité rouge brique qui a été filtré, lavé et séché. Ce précipité est très peu soluble dans la benzine, même à chaud, et il ne se dépose pas par refroidissement. Je l'ai purifié en vue de l'analyse par l'évaporation à sec de la solution benzénique.

Analyse. — Je me suis contenté de doser le cuivre dans ce composé, par électrolyse de la solution acétique, en opérant comme pour le dérivé cuivreux du diazoamidobenzène.

Substance	=	0.5460
Cu	=	0.1153
Cu o/o	=	21.12
Cu théorique	=	21.95

Dérivé cuivrique du diazoamidobenzène.

$$
\begin{array}{c}
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\
| \\
Cu \\
| \\
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5
\end{array}
$$

Le nitrate de cuivre bien desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, puis dissous dans l'alcool absolu, réagit sur une solution légèrement alcaline de diazoamidobenzène dans l'alcool absolu, en donnant un dépôt de fines aiguilles noir verdâtre qui sont lavées à l'alcool absolu, puis à l'éther.

Le composé ainsi obtenu est insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther, soluble dans la benzine, surtout à chaud, en la colorant en vert foncé.

Il fond en se décomposant vers 170°.

La solution benzénique, traitée par l'hydrogène sulfuré, donne

au bout d'un certain temps, surtout à chaud, un précipité noir de sulfure de cuivre.

Il est décomposé, comme le diazoamidobenzène, par les acides étendus, en donnant un sel cuivrique, de l'azote, du phénol et un sel d'aniline.

La préparation de ce corps s'effectue d'ailleurs avec beaucoup plus de facilité, en remplaçant le nitrate de cuivre par l'acétate, ce dernier sel réagissant sur le diazoamidobenzène en libérant de l'acide acétique, acide faible, dont l'action sur le diazoamidé est plus modérée que celle de l'acide nitrique.

Analyses :

Dosage du cuivre (par électrolyse de la solution acétique) :

Substance	= 0.110
Cu	= 0.0144
Cu o/o	= 13.09
Cu théorique	= 13.84

Dosage de l'azote :

Substance = 0.1840

Azote = 30 cmc. 8 ; température 12° ; pression 745.

Az o/o	= 18.8
Az. théorique	= 18.46

Dérivé cuivrique du paradiazoamidotoluol.

$$\begin{array}{c} CH^3 - \underset{(4)}{} C^6 \underset{(1)}{H^4} - Az = Az - \underset{|}{Az}\overset{}{\ (1)} - C^6 H^4 \underset{(4)}{} - CH^3 \\ Cu \\ | \\ CH^3 - C^6 H^4 - Az = Az - Az - C^6 H^4 - CH^3 \end{array}$$

Je l'ai obtenu, comme le précédent, par action d'une solution alcoolique légèrement alcaline de paradiazoamidotoluol sur une solution d'acétate de cuivre dans l'alcool absolu :

Il se forme ainsi un précipité de couleur brun noir que l'on lave à l'alcool et que l'on dissout dans l'éther chaud. La solution éthérée laisse déposer des paillettes noir verdâtre, solubles dans l'éther et la benzine, surtout à chaud. Ces cris-

taux sont infusibles; au-dessus de 300° ils se décomposent en brûlant.

Analyse :

Dosage du cuivre (par électrolyse de la solution acétique) :

Substance	=	0 4625
Cu	=	0.0556
Cu o/o	=	12.02
Cu théorique	=	12.32

Dosage de l'azote.

Substance = 0.1696

Azote = 25 cmc. ; température 15° ; pression 740.

Azote o/o = 16.86

Azote théorique = 16.42

Dérivé cobaltique du diazoamidobenzène.

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ | \\ Co \\ | \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \end{array}$$

La préparation du dérivé cobaltique du diazoamidobenzène s'effectue comme celle du dérivé cuivrique, à partir d'une solution de diazoamidobenzène dans l'alcool absolu, additionnée d'un peu de potasse, puis d'une solution de nitrate de cobalt dans l'alcool absolu.

On obtient un précipité de couleur foncée, que l'on lave à fond à l'alcool. Le résidu est traité par l'éther chaud; la solution éthérée laisse déposer, après filtration, de petites aiguilles noires, à reflets métalliques, qui fondent en se décomposant vers 240°.

Analyse :

Dosage du cobalt (à l'état de sulfure)

Substance	=	0.5634
Co S	=	0.1118
Co o/o	=	12.86
Co théorique	=	13.08

Dosage de l'azote :

Substance	= 0,1714.
Azote	= 27 cmc. 2 ; pression 748 ; température 12°.
Azote o/o	= 18.53
Azote théorique	= 18.62.

Dérivé mercurique du diazoamidobenzène.

$$
\begin{array}{c}
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\
| \\
Hg \\
| \\
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5
\end{array}
$$

L'action du chlorure mercurique sur le diazoamidobenzène avait déjà été étudiée par Hantzsch et Perkin [1], qui n'étaient pas arrivés à isoler le dérivé mercurique de substitution du diazoamidobenzène, tout en indiquant cependant sa formation comme probable.

J'ai réussi à obtenir ce composé parfaitement pur, en opérant de la manière suivante :

On mélange deux solutions alcooliques de diazoamidobenzène et de chlorure mercurique, puis l'on additionne le mélange d'un peu d'ammoniaque ; on obtient immédiatement la formation d'un précipité jaune vif abondant.

Ce précipité est constitué par un mélange de dérivé mercurique du diazoamidobenzène avec des composés ammoniés du mercure (chloramidure de mercure $Az\,H^2\,Hg\,Cl$ si l'ammoniaque est en excès par rapport au chlorure mercurique ; chlorure de dichloromercure ammonium $(Az\,H^2)^2\,Hg, 3\,Hg\,Cl^2$, si le chlorure mercurique est en excès vis-à-vis de l'ammoniaque).

Pour isoler le dérivé mercurique du diazoamidé, on filtre le précipité, on le sèche, puis on l'épuise à la benzine bouillante. Par refroidissement du dissolvant, on obtient de belles aiguilles cristallines jaunes, solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme ; insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; les aiguilles

[1] Hantzsch et Perkin, *Berichte*, t. XXX, 1897, p. 1414.

fondent à 245° en se décomposant ; leur solution benzénique traitée par l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure mercurique.

Elles sont décomposables par l'acide sulfurique étendu avec dégagement d'azote, ce qui indique leur nature diazomidée.

Analyse. — L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

Dosage du mercure (par précipitation par l'hydrogène sulfuré de la solution benzénique) :

Substance	= 0.4096
Hg S	= 0.16
Hg °/°	= 33.67
Hg. théorique	= 33.78

Dozage de l'azote :

Substance	= 0.3526
Azote	= 45.3 cmc ; température 21° ; pression 748.
Azote °/°	= 14.38
Azote théorique	= 14,17

Dérivé mercurique du paradiazoamidotoluol.

$$
\begin{array}{l}
CH^3 \underset{(4)}{—} C^6H^4 \underset{(1)}{—} Az = Az — \underset{\displaystyle |}{Az} \underset{(1)}{—} C^6H^4 \underset{(4)}{—} CH^3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Hg \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ | \\
CH^3 — C^6H^4 — Az = Az — Az — C^6H^4 — CH^3
\end{array}
$$

J'ai obtenu ce corps, de la même manière que le précédent, en faisant réagir le chlorure mercurique sur le paradiazoamidotoluol en présence d'ammoniaque.

Après cristallisation dans le benzène, il se présente sous forme de petits cristaux jaunes, solubles dans le benzène bouillant, fusibles vers 255°.

Ses propriétés sont identiques à celles du précédent.

Analyse. — Dosage du mercure (par précipitation par l'hydrogène sulfuré de la solution benzénique) :

Subtance	= 0.2616
Hg S	= 0.094

Hg °/₀ = 30.97
Hg théorique = 30.86

Dosage de l'azote :

Substance = 0.2926
Az = 31.9 cmc. ; température 14° ; pression 738.5.
Az °/₀ = 12.46
Az. théorique = 12.96

Essais de préparation du dérivé mercureux de substitution.

J'ai effectué un assez grand nombre d'essais en vue de réaliser la préparation des dérivés mercureux des diazoamidés répondant à la formule :

$$\begin{array}{l} R - Az = Az - Az - R \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Hg \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Hg \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ R - Az = Az - Az - R \end{array}$$

Il m'a été impossible d'obtenir l'un quelconque d'entre eux, en raison de la manière dont se comportent les sels mercureux en présence des solutions alcalines de diazoamidés :

1° Si l'on fait réagir à chaud une solution alcoolique ammoniacale de diazoamidobenzène sur le calomel, il se forme un précipité amorphe, de couleur verte ; traité par le benzène bouillant, ce précipité laisse un résidu insoluble de chloramidure de mercure $Az\,H^2\,Hg\,Cl$, tandis que la solution benzénique laisse déposer le dérivé mercurique du diazoamidobenzène précédemment décrit.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :

L'ammoniaque, en réagissant sur le calomel, donne du chlorure de mercurosammonium

$$Az\,H^2\,Hg^2\,Cl$$

Ce corps réagit alors sur le diazoamidé en donnant le dérivé

mercurique de ce composé et en laissant comme résidu du chloramidure de mercure :

$$(C^6H^5-Az=Az-AzH-C^6H^5)^2+AzH^2Hg^2Cl$$

$$=\begin{matrix} C^6H^5-Az=Az-Az-C^6H^5 \\ | \\ Hg \\ | \\ C^6H^5-Az=Az-Az-C^6H^5 \end{matrix} + AzH^2HgCl + H^2$$

Le dérivé mercurique a été caractérisé par ses propriétés très nettes indiquées précédemment.

Le chloramidure de mercure a été identifié en le soumettant à l'action de la chaleur ; il donne du chlorure mercureux, de l'azote et de l'ammoniaque.

Pour confirmer le mécanisme de cette réaction, j'ai préparé et isolé le chlorure de mercurosammonium AzH^2Hg^2Cl, qui se présente sous forme d'une poudre noire, lorsqu'on traite du calomel par l'ammoniaque; j'ai fait réagir ce corps sur une solution alcoolique de diazoamidobenzène à l'ébullition; j'ai encore obtenu un mélange de dérivé mercurique du diazoamidé et de chloramidure de mercure.

2° Si l'on fait réagir de l'oxyde mercureux fraîchement préparé sur une solution alcoolique ou benzénique d'un diazoamidé, l'on obtient du mercure métallique et le dérivé mercurique du diazoamidé.

3° Si l'on part du nitrate mercureux, on arrive encore à des conclusions identiques ; de même, si l'on remplace l'ammoniaque par la potasse ou par la soude, le sel mercureux que l'on fait intervenir perd toujours un atome de mercure qui donne le dérivé mercurique du diazoamidé.

Ces faits sont d'ailleurs d'accord avec la propriété que possèdent l'oxyde et les sels mercureux de se dissocier assez facilement en mercure, d'une part, et en oxyde ou sel mercurique, d'autre part.

Deuxième Classe

Dérivés métalliques d'addition.

Combinaison du diazoamidobenzène et du chlorure cuivreux.

$$(C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5)^2 Cu^2 Cl^2$$

Cette combinaison ne peut pas être obtenue par action directe du chlorure cuivreux sur le diazoamidobenzène ; en effet, ce sel métallique ne peut intervenir qu'en solution ammoniacale ou en solution chlorhydrique : en solution ammoniacale, il donne le dérivé cuivreux de substitution, comme je l'ai indiqué précédemment; en solution chlorhydrique, la réaction ne peut être observée, cet acide déterminant la composition du diazoamidobenzène.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution benzénique du dérivé cuivreux de substitution du diazoamidobenzène, on obtient immédiatement la formation d'un précipité blanc jaunâtre qui retient de l'acide chlorhydrique en excès ; aussi, si on le filtre, il ne tarde pas à s'altérer. Il est cependant probable qu'il doit correspondre au dérivé d'addition du chlorure cuivreux :

$$(C^6H^5 - Az^3 - C^6H^5)Cu^2 + 2HCl = (C^6H^5 - Az^3H - C^6H^5)^2 Cu^2 Cl^2$$

J'ai réussi à obtenir cette combinaison à l'état cristallisé et stable, par un procédé détourné, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le diazoamidobenzène en solution benzénique et en présence de poudre de cuivre parfaitement sèche [1]. On fait bouillir pendant trois à quatre heures au réfrigérant ascen-

[1] Pour obtenir de la poudre de cuivre bien sèche, non oxydée, on la prépare comme d'habitude à partir du sulfate de cuivre et de la poudre de zinc, puis, on la lave successivement à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à l'alcool, à l'éther ordinaire, puis à l'éther anhydre ; on la jette enfin sur une brique en plâtre légèrement chauffée.

dant; il se sépare peu à peu un composé cristallin, de couleur jaune clair, que l'on recueille par filtration.

Pour le débarrasser de la poudre de cuivre avec laquelle il se trouve mélangé, et en raison de son insolubilité dans tous les dissolvants, on l'agite vivement dans un tube long avec de l'éther, puis on laisse reposer un instant; la poudre de cuivre gagne immédiatement le fond du tube, tandis que la combinaison chlorocuivreuse reste en suspension ; on la décante sur un filtre.

On obtient ainsi de petites aiguilles de couleur jaune clair, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, se décomposant sans fondre vers 180°.

Si on soumet ce corps à l'action d'une solution alcaline à chaud, il y a formation de chlorure alcalin et du dérivé cuivreux de substitution du diazoamidobenzène.

$$(C^6H^5-Az=Az-AzH-C^6H^5)^2Cu^2Cl^2+2KOH$$

$$=2KCl+2H^2O+\begin{array}{c}C^6H^5-Az=Az-Az-C^6H^5\\ |\\ Cu\\ |\\ Cu\\ |\\ C^6H^5-Az=Az-Az-C^6H^5\end{array}$$

Analyses. — L'analyse de la combinaison chlorocuivreuse cristallisée m'a fourni les résultats suivants :

Dosage de l'azote :

Substance = 0.1451
Az = 18 cmc.; température 14°; pression 742.
Az o/o = 14.24
Azote théorique = 14.21

Dosage du chlore :

Substance = 0.2845
Ag Cl = 0.148
Cl o/o = 12.86
Cl théorique = 12.01

Dosage du cuivre (par électrolyse) :

Substance	=	0.1036
Cu	=	0.0224
Cu o/o	=	21.62
Cu théorique	=	21.31

Constitution. — La constitution du dérivé chlorocuivreux est facile à établir, en se basant sur ce fait qu'on peut l'obtenir par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution benzénique du dérivé cuivreux et que, réciproquement, l'action d'un alcali sur le dérivé d'addition élimine immédiatement 2 HCl et fournit le dérivé de substitution.

On peut donc la représenter par la formule ci-dessous :

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H \quad Cl \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \diagup \\
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Cu \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Cu \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagup \diagdown \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H \quad Cl
\end{array}
$$

D'après cela, il semble possible d'attribuer aux composés correspondants de l'ammoniaque et de l'aniline des formules de constitution identiques.

Dès lors, les chlorures de cuproso et de mercurosodiammonium

$$Cu^2Cl^2, 2\,AzH^3$$
$$Hg^2Cl^2, 2\,AzH^3$$

admettront comme formules de constitution :

```
   H   Cl              H   Cl
    \ /                 \ /
 H — Az — H          H — Az — H
      |                   |
     Cu                  Hg
      |                   |
     Cu                  Hg
      |                   |
 H — Az — H          H — Az — H
    / \                 / \
   H   Cl              H   Cl
```

De même, la combinaison correspondante de chlorure cuivreux et d'aniline, obtenue par Saglier [1], et qui répond à la formule

$$(C^6 H^5 - Az H^2)^2 Cu^2 Cl^2$$

admettra comme constitution :

```
           H   Cl
            \ /
 C6 H5 — Az — H
            |
           Cu
            |
           Cu
            |
 C6 H5 — Az — H
            / \
           H   Cl
```

Combinaison du diazoamidobenzène et du chlorure mercurique.

$$(C^6 H^5 - Az = Az - Az H - C^6 H^5)^2 Hg Cl^2$$

J'ai essayé tout d'abord d'obtenir ce corps par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution benzénique ou l'émulsion alcoolique du dérivé mercurique de substitution du diazoamidobenzène ; j'ai obtenu un précipité amorphe, dans le cas de la solution benzénique, cristallin dans le cas de l'émulsion alcoolique.

Le précipité est tout d'abord jaune, et, à ce moment, il cor-

[1] Saglier, *Comptes Rendus*, t. CVI, p. 1422.

respond peut-être à la combinaison chloromercurique du diazoamidobenzène, mais il devient rapidement blanc en présence de l'acide chlorhydrique en excès, par suite de la décomposition du dérivé mercurique.

Il se forme alors probablement :

1° Un chlorure double de diazonium et de mercure, déjà décrit par *Hantzsch* [1].

$$(C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl)\,HgCl^2$$

2° Un chlorure double de diazonium et d'aniline décrit, par *Kastle* et *Keiser* [2].

$$C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl,\ C^6H^5 - AzH^2\,HCl$$

3° Du chlorhydrate d'aniline.

Conformément à l'équation :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Hg \qquad\qquad + 4\,HCl \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \end{array}$$

$$= C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl,\ HgCl^2 + C^6H^5 - AzH^2\,HCl + C^6H^5 - \underset{\underset{Az}{|||}}{Az} - Cl,\ C^6H^5 - AzH^2\,HCl$$

J'ai d'ailleurs reconnu que, par l'action du gaz chlorhydrique sec sur le dérivé mercurique en émulsion alcoolique, il y a apparition de sels de diazonium ; en effet, si l'on introduit de la poudre de cuivre dans la liqueur, il y a immédiatement départ de l'azote diazoïque, conformément à la réaction de *Gattermann*.

[1] Hantzsch, *Berichte*, t. XXVIII, 1895, p. 1743.

[2] Kastle et Keiser, *Americ. chem. Journ.*, t. XVII, p. 91.

J'ai réussi à préparer le dérivé chloromercurique du diazoamidobenzène par les deux procédés suivants :

Premier procédé. — On mélange deux solutions froides et concentrées de sublimé et de diazoamidé dans l'alcool absolu ; on abandonne la liqueur sous un courant d'eau froide. Il se dépose petit à petit un composé cristallin, de couleur jaune brun, que l'on sépare par filtration et que l'on lave à l'alcool, puis à l'éther [1].

Il se présente sous forme de cristaux feutrés, jaune brun, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus solubles dans la benzine, se décomposant entre 235 et 240°.

Ce corps n'est pas très stable ; il s'altère avec le temps ; sous l'action de la chaleur, même au-dessous de 100°, il se décompose assez rapidement, aussi, sa dessiccation en vue de l'analyse doit-elle être faite à basse température.

Le corps préparé comme nous venons de l'indiquer est bien un diazoamidé, car si on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, il dégage immédiatement l'azote diazoïque.

Si on abandonne pendant très longtemps le mélange des solutions alcooliques de diazoamidobenzène et de chlorure mercurique, il y a transposition moléculaire du diazoamidobenzène en azoamidobenzène qui se combine au sel mercurique pour donner une combinaison d'addition qui avait été déjà signalée par *Hantzsch* et *Perkin* [2] et qui répond à la formule :

$$(C^6H^5 - Az = Az - C^6H^4 - AzH^2)HgCl^2$$

J'ai constaté, en effet, qu'en abandonnant pendant deux jours les eaux-mères de la préparation du dérivé chloromercurique du diazoamidobenzène, il se formait de beaux cristaux nacrés ne présentant plus les caractères des composés diazoamidés, indécomposables par les acides, fondant à 170° et dont la com-

[1] Si on remplace l'alcool absolu par de l'alcool à 93 degrés, la solution de chlorure mercurique précipite immédiatement celle de diazoamidobenzène, mais on n'obtient pas un produit bien cristallisé.

[2] Hantzsch et Perkin, *Berichte*, t, XXX, 1897, p. 1415.

position centésimale correspond bien au dérivé chloromercurique de l'amidoazobenzène.

J'ai trouvé en effet :

Dosage du chlore :

Substance	= 0.428
Ag Cl	= 0.259
Cl o/o	= 14.96
Cl théorique	= 15.17

Dosage du mercure :

Substance	= 0.275
Hg S	= 0.136
Hg o/o	= 42.62
Hg théorique	= 42.73

Deuxième procédé. — La combinaison chloromercurique du diazoamidobenzène peut être obtenue directement à partir de l'aniline ; pour cela, on opère de la manière suivante :

On dissout 4 molécules d'aniline dans l'eau additionnée de 2 molécules d'acide chlorhydrique ; on ajoute 1 molécule de chlorure mercurique en solution dans l'eau.

Dans la liqueur ainsi obtenue on verse 2 molécules de nitrite de soude en solution dans une petite quantité d'eau ; on obtient immédiatement le dérivé chloromercurique sous forme d'un précipité jaune orangé, se décomposant, comme celui qui est préparé par le premier procédé, entre 235 et 240°.

Dans le mode de préparation que je viens d'indiquer, comme il n'y a pas libération d'acide chlorhydrique, l'aniline est transformée presque intégralement en diazoamidobenzène qui réagit à l'état naissant sur le chlorure mercurique ; on obtient sensiblement le rendement théorique.

Analyse du dérivé chloromercurique du diazoamidobenzène.

Dosage du Chlore :

Substance = 0.9994

Ag Cl = 0.4480
Cl °/₀ = 11.086
Cl théorique = 10.670

Dosage du mercure :

Substance = 0.3984
Hg S = 0.1404
Hg °/₀ = 30.37
Hg. théorique = 30.06

Combinaison du paradiazoamidotoluène et du chlorure mercurique.

$$(\underset{(4)}{CH^3} - \underset{(1)}{C^6H^4} - Az = Az - AzH - \underset{(1)}{C^6H^4} - \underset{(4)}{CH^3})^2 HgCl^2$$

Il s'obtient par des procédés absolument identiques à ceux que j'ai décrits pour le diazoamidobenzène.

Si l'on opère avec l'alcool absolu, on obtient un produit cristallisé qui se dépose lentement ; avec l'alcool à 93°, il y a précipitation d'un produit d'apparence amorphe, de couleur jaune orangé, se décomposant vers 240-245°. Il s'altère moins rapidement que le précédent à la température ordinaire.

Analyse.

Dosage du Chlore :

Substance = 0.4024
Ag Cl = 0.164
Cl °/₀ = 10.07
Cl théorique = 9.84

Dosage du mercure :

Substance = 0.5021
Hg S = 0.1643
Hg °/₀ = 28.20
Hg théorique = 27.739

Essais de préparation des dérivés chlorocuivriques des diazoamidés.

$$(R - Az = Az - AzH - R)^2 CuCl^2$$

Si l'on fait réagir deux solutions alcooliques de diazoamido-

benzène et de chlorure cuivrique, j'ai constaté qu'il y a immédiatement décomposition du diazoamidé et mise en liberté d'azote ; il se dépose à la longue des cristaux pailletés qui sont constitués par la combinaison du chlorhydrate d'aniline, produit par la décomposition, avec le chlorure cuivrique.

En mélangeant deux solutions dans l'acide chlorhydrique *froid*, de diazoamidobenzène et de chlorure cuivrique, bien qu'il n'y ait pas dégagement d'azote, on peut constater que le diazoamidé est encore dissocié avec formation de sel de diazonium, car la poudre de cuivre chasse immédiatement l'azote diazoïque. Il se dépose d'ailleurs à la longue la combinaison de chlorhydrate d'aniline et de chlorure cuivrique.

Troisième Classe

Dérivés métalliques mixtes.

Ils doivent répondre à la constitution

$$\begin{array}{l} R - Az = Az - R \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\ M - X \end{array}$$

M désignant le métal et X l'élément halogène. Je n'ai réussi à préparer dans cette classe que les combinaisons mixtes du magnésium.

Combinaisons magnésiennes mixtes du diazoamidobenzène.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - Az = Az - Az - C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ | \\ \qquad\qquad\qquad\quad MgX \end{array}$$

J'ai reconnu que si l'on faisait tomber goutte à goutte une solution éthérée de diazoamidobenzène sur de l'éthyliodure ou de l'éthylbromure de magnésium en solution éthérée, préparés suivant les indications de Grignard [1], il se produisait un

[1] Grignard, *Thèse de doctorat*, Lyon, 1901.

dégagement gazeux immédiat à chaque goutte de la solution de diazoamidé ; ce gaz est constitué par de l'éthane.

Il se dépose peu à peu de beaux cristaux, presque incolores dans le cas du bromure d'éthyle, légèrement colorés en brun dans le cas de l'iodure d'éthyle et qui peuvent atteindre 1 centimètre de diamètre dans le cas de l'iodure d'éthyle.

La réaction peut être exprimée par l'équation :

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + C^2H^5MgI =$$
$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{\displaystyle MgI}{\underset{|}{Az}} - C^6H^5 + C^2H^6$$

La constitution de la combinaison organo-magnésienne mixte peut être mise en évidence en soumettant ce corps à l'action de l'eau, il y a régénération immédiate du diazoamidobenzène :

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{\displaystyle MgI}{\underset{|}{Az}} - C^6H^5 + H^2O$$
$$= C^6H^5 - Az = Az - AzH - C^6H^5 + MgI(OH).$$

On peut d'ailleurs, pour obtenir le dérivé organo-magnésien mixte du diazoamidobenzène, se dispenser de préparer à l'avance le composé C^2H^5-Mg I ; il suffit de mettre en présence, au sein de l'éther anhydre, le diazoamidobenzène, l'iodure d'alcoyle et le magnésium, en quantités équimoléculaires.

Les cristaux obtenus par l'un ou l'autre des procédés peuvent être séparés et lavés à l'éther anhydre ; mais, ils sont excessivement altérables, et ils absorbent avec une grande rapidité l'humidité atmosphérique pour se dédoubler comme je l'ai indiqué précédemment.

Il ne m'a pas été possible de réaliser leur analyse exacte, car ils retiennent énergiquement les dernières traces d'éther, probablement sous forme d'éther de cristallisation ; pour déterminer le départ de cet éther, il faut chauffer dans le vide, mais, malheureusement, la combinaison diazoamidée semble se décomposer elle-même avant que tout l'éther soit éliminé ;

c'est pourquoi je n'ai pu réussir à obtenir des dosages bien satisfaisants ; néanmoins, la constitution que j'ai indiquée ne saurait être mise en doute.

J'ai d'ailleurs démontré que les combinaisons organo-magnésiennes mixtes de Grignard pouvaient réagir, non seulement sur les diazoamidés, mais encore sur l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires, la phénylhydrazine, en leur empruntant un atome d'hydrogène pour régénérer le carbure correspondant à l'organo-magnésien et en substituant à la place le radical monovalent (Mg X) ; X désignant l'élément halogène[1].

Remarque. — La combinaison organo-magnésienne mixte du diazoamidobenzène :

$$C^6H^5 - Az = Az - \underset{\underset{\displaystyle MgX}{|}}{Az} - C^6H^5$$

que je viens de décrire a été obtenue d'autre part, et après moi, par *Otto Dimroth*[2], par action du phénylbromure de magnésium sur le diazobenzolimide, conformément à l'équation :

$$C^6H^5 - Az\left\langle\begin{matrix}Az\\ \| \\ Az\end{matrix}\right. + C^6H^5 - MgBr = C^6H^5 - \underset{\underset{\displaystyle MgBr}{|}}{Az} - Az = Az - C^6H^5$$

Les propriétés qui ont été signalées par Dimroth sont conformes à celles que j'avais indiquées moi-même, quelques jours avant lui.

[1] Meunier, *Bull. Soc. Chim.* 1903, t. XXIX, p. 314; *Comptes rendus*, 23 mars 1903.

[2] Otto Dimroth, *Berichte*, 28 mars 1903, p. 909.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail,

1° J'ai indiqué quel était le mécanisme de la formation du diazoamidobenzène par action de l'acide nitreux sur l'aniline-base ; j'ai démontré que ce mécanisme expliquait la formation d'un sel de diazonium par réduction du nitrate d'aniline et qu'il était parfaitement d'accord avec les curieuses propriétés du nitrite d'ammonium.

2° J'ai démontré que le nitrite de soude ne réagissait presque pas sur les solutions aqueuses d'aniline en l'absence d'acide carbonique et que la formation de diazoamidobenzène observée par Markowski et Rozskowski était principalement due à la présence du gaz carbonique dans l'eau.

3° J'ai montré qu'en présence d'une quantité suffisante d'acide carbonique, il était possible de transformer intégralement l'aniline en diazoamidobenzène.

4° J'ai établi le mécanisme de la réaction du nitrite de soude sur un sel d'aniline en solution aqueuse et, pour cela, j'ai démontré incidemment que l'aniline se combinait à l'acide carbonique et que ce dernier corps n'était pas susceptible de déplacer notablement l'acide nitreux dans les solutions de nitrite de soude.

5° J'ai démontré expérimentalement que, dans l'action du nitrite de soude sur un sel d'aniline, l'acide libre limite la formation du diazoamidobenzène et que cette limite peut être reculée par une neutralisation convenable de l'acide ou par la substitution d'un acide faible à l'acide fort du sel.

6° J'ai démontré également que le poids de diazoamidobenzène obtenu par l'action du nitrite de sodium sur un sel d'aniline est d'autant plus faible que l'acide du sel est plus fort, et que la vitesse de formation du diazoamidé est d'autant plus faible que l'acide du sel est moins énergique, toutes choses égales d'ailleurs.

7° J'ai étudié le cas particulier où le sel d'aniline employé est l'hyposulfite et j'ai montré qu'en opérant en solution très concentrée, l'action d'un excès de nitrite de soude déterminait la formation de diazoamidobenzène, presque avec le rendement théorique. En solution étendue, au contraire, et par suite de la transformation de l'acide hyposulfureux en acide sulfurique, le rendement diminue, en même temps que la durée de la précipitation augmente.

8° J'ai vérifié sur la paratoluidine les conclusions auxquelles j'étais arrivé avec l'aniline.

9° J'ai étudié la formation des diazoamidés à noyaux idendiques à partir des amines substituées, en prenant comme exemples quelques diazoamidés non encore décrits :

- Dinitro 55′ diazoamido 22′ toluol ;
- Diazoamidobenzolorthodisulfonates de sodium et de baryum ;
- Diazoamidobenzolmétadisulfonates de sodium et de baryum ;
- Diazoamidobenzolparadisulfonates de sodium et de baryum (ce dernier seul avait été obtenu accidentellement auparavant).
- Orthodiazoamidotoluolparadisulfonates de sodium et de baryum.

Dans la deuxième partie de ce travail, j'ai étudié les combinaisons métalliques des diazoamidés et j'ai montré qu'elles pouvaient se ramener à trois types distincts :

1° Celles dans lesquelles le métal est simplement substitué à l'hydrogène du groupement (AzH). C'est ainsi que j'ai préparé :

Le dérivé cuivreux du diazoamidobenzène ;
Le dérivé cuivreux du diazoamidobenzène paradisulfonate de sodium et de baryum ;
Le dérivé cuivreux du paradinitrodiazoamidobenzène ;
Le dérivé cuivreux du paradiazoamidotoluène ;
Le dérivé cuivrique du diazoamidobenzène ;
Le dérivé cuivrique du paradiazoamidotoluène ;
Le dérivé cobaltique du diazoamidobenzène ;
Le dérivé mercurique du diazoamidobenzène ;
Le dérivé mercurique du paradiazoamidotoluène ;

Incidemment, j'ai étudié, à propos de ce type de dérivés métalliques, l'action de la poudre de cuivre sur les diazoamidés en présence de corps susceptibles de faire apparaître la forme diazonium ; j'ai montré également de quelle manière les composés et les sels mercureux réagissaient sur les diazoamidés.

2° Les combinaisons dans lesquelles il y a formation d'un composé d'addition entre le diazoamidé et le sel métallique ; j'ai préparé :

Le dérivé chlorocuivreux du diazoamidobenzène ;
Le dérivé chloromercurique du diazoamidobenzène ;
Le dérivé chloromercurique du paradiazoamidotoluène ;

en outre, j'ai étudié l'action du chlorure cuivrique sur les diazoamidés.

3° Les combinaisons métalliques mixtes répondant à la formule :

$$\begin{array}{l} R - Az = Az - \underset{\displaystyle M - X}{\underset{|}{Az}} - R \end{array}$$

M désignant le métal et X un élément halogène.

Je n'ai étudié dans cette classe que les combinaisons organo-magnésiennes mixtes du diazoamidobenzène.



TABLE DES MATIÈRES

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 36202

'honétique historique et comparée du sanscrit et du zend, par P. Regnaud, professeur à la Faculté des Lettres. *(Fasc. 19)* . . . . 5 fr.

;ur la représentation des courbes gauches algébriques, par L. Autonne, ingénieur des Ponts et Chaussées, maître de conférences à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 20)*. . . . . 3 fr.

listoire de la Compensation en droit Romain, par C. Appleton, professeur à la Faculté de droit. *(Fasc. 21)* 7 fr.50

,a Jeunesse de William Wordsworth (1770-1798). **Etude sur le « Prélude »,** par Emile Legouis prof. à la Faculté des Lettres. *(Fasc. 22)* 7 fr.50

,a Botanique à Lyon avant la Révolution et l'histoire du Jardin botanique municipal de cette ville, par M. Gérard, professeur à la Faculté des Sciences, avec 9 fig. dans le texte et 1 pl. hors texte. *(Fasc. 23)*. . . . . 3 fr. 50

,'évolution d'un Mythe. Açvins et Dioscures, par Charles Renel, maître de conférences à la Faculté des Lettres de Besançon. *(Fasc. 24)* . . 6 fr.

'hysiologie comparée de la Marmotte, par le Dr Raphaël Dubois, professeur à la Faculté des Sciences, avec 119 figures et 125 planches hors texte. *(Fasc. 25)* . . . . 15 fr.

tésultats scientifiques de la campagne du « Caudan » dans le golfe de Gascogne (août-septembre 1895), par R. Kœhler, professeur de zoologie à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 26)*.
'ascicule I. 1 vol. in-8° avec 6 pl. . . . 6 fr.
'ascicule II. 1 vol. in-8° avec 11 pl. . . 6 fr
'ascicule III. 1 vol. in-8° avec 21 pl. . . . 20 fr

Itudes sur les terrains tertiaires du Dauphiné, de la Savoie, et de la Suisse occidentale, par H. Douxami, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Lyon, avec 6 planches hors texte et 31 figures. *(Fasc. 27)*. . . . . 6 fr.

lecherches physiologiques sur l'appareil respiratoire des oiseaux, par J.-M. Soum, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Bordeaux, avec 40 figures dans le texte. *(Fasc. 28)*. . . . . . 3 fr. 50

lecherches expérimentales sur quelques actinomètres électro-chimiques, par H. Rigollot, docteur ès sciences, chef des travaux de physique à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 29)* . . . 5 fr.

ynthèse d'aldéhydes et d'acétones dans la série du naphtalène au moyen du chlorure d'aluminium, par L. Rousset, docteur ès sciences, chef des trav. de chimie génér. à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 30)* . . . . 3 fr.

La République des Provinces-Unies, la France et les Pays-Bas Espagnols de 1630 à 1650, par A. Waddington, professeur à la Faculté des Lettres.
Tome I (1630-42). 1 vol. *(Fasc. 18)* . . . 6 fr.
Tome II (1642-50) avec deux portraits et une carte. 1 vol. *(Fasc. 31)* . . . . 6 fr.

Sur le résidu électrique des condensateurs, par L. Houllevigue, maître de confér. à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 32)* . . . . 3 fr.

Anatomie pathologique du système lymphatique dans la sphère des néoplasmes malins, par le Dr C. Regaud, chef des travaux, et le Dr F. Barjon, préparateur d'anatomie générale et d'histologie à la Faculté de médecine (Mémoire couronné par l'Académie de médecine), avec 4 pl. hors texte. *(Fasc. 33)* . . . . 5 fr.

Recherches stratigraphiques et paléontologiques dans le Bas-Languedoc, par Frédéric Roman, docteur ès sciences, préparateur de géologie à la Faculté, avec 40 figures dans le texte et 9 planches hors texte. *(Fasc. 34)*. . . . . . 8 fr.

Étude du champ électrique de l'atmosphère, par Georges Le Cadet, docteur ès sciences, assistant à l'Observatoire de Lyon, 3 fig. et 10 pl. dans le texte. *(Fasc. 35)* . . . . 6 fr

Caractères généraux de la loi de 1884 sur les Syndicats professionnels; justification de cette loi; réformes possibles. Etude de législation industrielle, par R. Gonnard, docteur en droit, licencié ès lettres, secrétaire à la Société d'Economie Politique, avec une Préface de M. P. Pic, professeur à la Faculté de Droit. *(Fasc. 36)*. . . . 3 fr.

Le Vivarais. Essai de Géographie régionale, par Louis Bourdin, licencié ès sciences, diplômé d'Etudes supérieures d'Histoire et de Géographie, avec 20 gravures et 2 graphiques dans le texte. *(Fasc. 37)* . . . . 6 fr.

Études védiques et post-védiques, par Paul Regnaud, professeur de sanscrit et de grammaire comparée à l'Université de Lyon. *(Fasc. 38)* . . 7 fr. 50

Les formes épitoques et l'Évolution des Cirratuliens par Maurice Caullery, maître de confér. à la Faculté des Sciences, et Félix Mesnil, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, 6 pl. hors texte. *(Fasc. 39)*. . . . . 7 fr. 50

Bhāratīya-Nātya-Çāstram, Traité de Bharata sur le théâtre, texte sanscrit, avec les variantes tirées de quatre manuscrits, une table analytique et des notes par Joanny Grosset, ancien boursier d'études près la Faculté des Lettres. *(Fasc. 40)*. 15 fr.

Etude expérimentale sur les propriétés attribuées à la tuberculine de M. Koch, faite au laboratoire de médecine expérimentale et comparée de la Faculté de Médecine, par M. le professeur ARLOING, M. le Dr RODET, agrégé, et M. le Dr COURMONT, agrégé, avec 4 planches en couleurs. *(Fasc. 11)* . . . . **10** fr.

Histologie comparée des Ebénacées dans ses rapports avec la Morphologie et l'histoire généalogique de ces plantes, par Paul PARMENTIER, professeur de l'Université, avec 4 planches hors texte. *(Fasc. 12)* . . . . **4** fr.

Recherches sur la production et la localisation du Tanin chez les fruits comestibles fournis par la famille des Pomacées, par Mlle A. MAYOUX, élève de la Faculté des Sciences, 2 planches hors texte. *(Fasc. 13)* . . . . **3** fr.

Etude sur le Bilharzia hæmatobia et la Bilharziose, par M. LORTET, doyen de la Faculté de médecine, et M. VIALLETON, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Montpellier, 8 planches hors texte et 8 figures dans le texte. *(Fasc. 16)* . . . . **10** fr.

Monographie de la Faune lacustre de l'Eocène moyen. par Frédéric ROMAN, docteur ès sciences, préparat. de géologie à l'Université de Lyon, avec 3 fig. et 3 pl. hors texte. (I, *Fasc. 1er)* . **5** fr.

Etudes sur le Polymorphisme des Champignons, influence du milieu, par Jean BEAUVERIE, docteur ès sciences, prépar. de botan. Faculté des Sciences de Lyon, avec 75 gr. dans le texte. (I, *Fasc. 3)*. **7 fr.50**

L'Homme quaternaire dans le Bassin du Rhône, *Etude géologique et anthropologique*, par Ernest CHANTRE, docteur ès sciences, sous-directeur du Museum, avec 74 figures dans le texte (I, *Fasc. 4)* . . . . **6** fr.

La Botanique à Lyon avant la Révolution et l'histoire du Jardin botanique municipal de cette ville, par M GÉRARD, professeur à la Faculté des Sciences, avec 9 fig. dans le texte et 1 pl. hors texte. *(Fasc. 23)* . . . . **3** fr. **50**

Physiologie comparée de la Marmotte, par le Dr Raphaël DUBOIS, professeur à la Faculté des Sciences. avec 119 figures et 125 planches hors texte, *(Fasc. 25)*. . . . . **15** fr.

Etudes sur les terrains tertiaires du Dauphiné, de la Savoie, et de la Suisse occidentale, par H. DOUXAMI, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Lyon, avec 6 planches hors texte et 31 figures. *(Fasc. 27)* . . . . **6** fr.

Recherches physiologiques sur l'appareil respiratoire des oiseaux, par J.-M. SOUM, docteur ès sciences, professeur au Lycée de Bordeaux, avec 40 figures dans le texte. *(Fasc. 28)* . . . . . **3** fr. **50**

Résultats scientifiques de la campagne du « Caudan» dans le golfe de Gascogne (août-septembre 1895), par R. KŒHLER, professeur de zoologie à la Faculté des Sciences. *(Fasc. 26)*.

Fascicule I. 1 vol. in-8° avec 6 pl. . . . . **6** fr.
Fascicule II. 1 vol. in-8° avec 11 pl. . . **6** fr.
Fascicule III. 1 vol. in-8° avec 21 pl. . . . **20** fr

Anatomie pathologique du système lymphatique dans la sphère des néoplasmes malins, par le Dr C. REGAUD, chef des travaux, et le Dr F. BARJON, préparateur d'anatomie générale et d'histologie a la Faculté de médecine (Mémoire couronné par l'Académie de médecine), avec 4 pl. hors texte. *(Fasc. 33)* . . . . **5** fr.

Recherches stratigraphiques et paléontologiques dans le Bas-Languedoc, par Frédéric ROMAN, docteur ès sciences, préparateur de géologie à la Faculté, avec 40 figures dans le texte et 9 planches hors texte. *(Fasc. 34)*. . . . . . **8** fr.

Étude du champ électrique de l'atmosphère, par Georges LE CADET, docteur ès sciences, assistant à l'Observatoire de Lyon, 3 fig. et 10 pl. dans le texte. *(Fasc. 35)* . . . . **6** fr.

Les formes épitoques et l'Évolution des Cirratuliens par Maurice CAULLERY, maître de confer. à la Faculté des Sciences, et Félix MESNIL, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, 6 pl. hors texte. *(Fasc. 39)*. . . . . **7 fr. 50**

Etude géologique et paléontologique du Carbonifère inférieur du Mâconnais, par A. VAFFIER, docteur en médecine et docteur ès sciences, avec 11 figures et 12 planches hors texte. (I, *Fasc. 7)*. . **8** fr.

Contributions à l'Embryologie des Nématodes, par A. CONTE, docteur ès sciences, prépar. de Zoologie à l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 8)*. **5** fr.

Contributions à l'étude des larves et des métamorphoses des diptères, par C. VANEY, docteur ès sciences, agrégé des sciences naturelles, chef des travaux de Zoologie à l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 9)* . . . . **6** fr.

Contribution à l'étude de la classe des Nymphéinées, par J.-B.-J. CHIFFLOT, docteur ès sciences naturelles, licencié ès sciences physiques, chef des Travaux de Botanique à la Faculté des sciences, sous-directeur du Jardin botanique de la Ville, avec 214 figures intercalées dans le texte. (I, *Fasc. 10)* . . . . **7 fr. 50**

Monographie géologique et paléontologique des Corbières orientales, par Louis DONCIEUX, docteur ès sciences, Collaborateur auxiliaire au service de la carte géologique de France, avec 69 figures dans le texte, 7 planches hors texte et une carte géologique. (I, *Fasc. 11)* . . . . . . **8** fr.

Contribution à l'étude des composés diazoamidés, par Louis MEUNIER, docteur es sciences, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon. (I, *Fasc. 13)* . . . . **5** fr

Etude stratigraphique et paléontologique sur la Zone à Lioceras concavum du Mont d'Or lyonnais, par Attale RICHE, docteur ès sciences, chargé d'un cours complémentaire de Géologie à la Faculté des sciences de l'Université de Lyon, avec 7 figures dans le texte et 11 planches hors texte (I, *Fasc. 14)* . . . . **7** fr. **50**

Catalogue descriptif des Fossiles nummulitiques de l'Aude et de l'Hérault – PREMIÈRE PARTIE : **Montagne noire et Minervois,** par Louis DONCIEUX, docteur ès sciences, préparateur-adjoint au Laboratoire de géologie de la Faculté des sciences de Lyon ; en collaboration avec MM. J. MIQUEL et J. LAMBERT, avec 3 figures dans le texte et 5 planches hors texte (I, *Fasc. 17)* . . **6** fr.

Lyon. — Imprimerie A. REY, 4, rue Gentil. — 39375



